

ZUR ZEIT-, TEMPERATUR- UND
UMSATZABHÄNGIGEN ENTWICKLUNG
POLYMERPHYSIKALISCHER
VERNETZUNGSSCHWINDUNG AMINISCH
VERNETZENDER EPOXIDE

DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN

vorgelegt von
Jan-Peter Schümann
aus Hamburg

genehmigt von der Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften der Technischen
Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung: 19.12.2018

Dekan:

Prof. Dr.-Ing. Karl-Heinz Spitzer

Vorsitzender der Promotionskommission:

Prof. Dr. rer. nat. Albrecht Wolter

Betreuer:

Prof. Dr.-Ing. Gerhard Ziegmann

Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. Stefan Hartmann

*Für Julia Lotte, Alexander Lars
und Verena*

Dank

Diese Arbeit ist im Rahmen meiner Tätigkeit bei der Hexion Stuttgart GmbH entstanden. Der Geschäftsführer Johannes Meunier hat durch seine Unterstützung dieses Vorhaben erst ermöglicht, daher gilt ihm mein großer Dank.

Daraufhin hat sich Herr Prof. Dr.-Ing. Gerhard Ziegmann bereit erklärt, die Arbeit zu betreuen und das Erstgutachten anzufertigen. Auch Herr Prof. Dr.-Ing. Stefan Hartmann war im weiteren Verlauf bereit, das Vorhaben zu betreuen und das Zweitgutachten zu schreiben. Beiden Herren gilt mein besonderer Dank für die sicherlich für alle Seiten nicht immer einfachen Gespräche im Rahmen der Betreuung.

Im weiteren Verlauf der Arbeit haben mich viele weitere Kollegen und Freunde unterstützt, denen ich noch danken möchte. Insbesondere sind dies Daniel Berhorn sowie Guntmar Rüb für die Unterstützung vor allem bei der eigentlichen Umsetzung der Versuche und Dr.-Ing. Malte Wichmann für die unternehmensinterne Förderung des Vorhabens als mein direkter Vorgesetzter und die inhaltlichen Diskussionen. Herrn Dr.-Ing. Alexander Krimmer gebührt besonderer Dank für die vielen fachlichen Gespräche und die vielen Beiträge zu dieser Arbeit, Herrn Christoph Kensche für die vielen Denkanstöße insbesondere zu Beginn des Vorhabens und Herrn Andreas Nickel für die Arbeit mit einer früheren Version des Dokumentes, das diese Dissertation geworden ist.

Schließlich möchte ich mich bei meiner Familie und allen Freunden bedanken, die mich auch aus größerer Entfernung mit ihrer Unterstützung motiviert haben.

Überdies gebührt ICM Composites und Euros GmbH mein Dank für die gemeinsame Durchführung des Subkomponenten-Verklebeversuchs, bei dem ich die DMS-basierte in-situ Schwindungserfassung unter produktionsähnlichen Bedingungen prüfen konnte.

Zusammenfassung

Rotorblätter von Windenergieanlagen werden nach dem heutigen Stand der Technik zumeist in Halbschalenbauweise in Faserverbundbauweise gefertigt und dann verklebt. Am weitesten verbreitet sind Klebstoffe auf Epoxidharzbasis, die mit aminischen Komponenten ausgehärtet werden. In den Verklebungen können bereits während des Aushärtungsprozesses des Klebstoffes Schädigungen in Form von Rissen in der Hinterkantenverklebung der Rotorblätter auftreten. Die Ursachen für das Auftreten dieser Risse sind nach dem heutigen Stand der Technik unbekannt, vermutet wird ein Zusammenhang mit der Schwindung des Klebstoffes.

Das Hauptziel dieser Arbeit besteht darin, die Schwindung aminisch gehärteter Epoxidharze zu charakterisieren, um die Grundlagen für weitere Arbeiten zu schaffen, in denen dann an den Ursachen der Rissentstehung geforscht werden kann.

Um dieses Ziel zu erreichen, werden grundsätzliche Überlegungen dazu angestellt, welche Arten der Schwindung existieren. Die wichtigste Art der Schwindung ist diejenige, die auftritt, wenn der Klebstoff bereits im Festkörperzustand vorliegt. Nur dieser Anteil an der Gesamtschwindung kann zu internen Spannungen führen. Schwindung, die vor dem Festkörperzustand auftritt, kann die reaktive Harz-Härter-Mischung durch Nachfließen ausgleichen.

Um die Festkörperschwindung zu erfassen, wird eine in-situ Messmethodik sowie ein Vorgehen zur Auswertung gemessener Daten entwickelt. Da der größte Teil der Risse immer dieselbe Orientierung zum Koordinatensystem des Rotorblattes aufweist, ist es von großem Interesse, eine eventuell vorhandene Richtungsabhängigkeit der Schwindung festzustellen. Ist solch eine Richtungsabhängigkeit vorhanden, müssen innerhalb der Verklebung innere Spannungen vorhanden sein oder Dichteunterschiede bestehen. Beide Fälle werden dafür sorgen, dass die Materialantwort auf äußere Belastungen nicht mehr isotrop ausfällt und das Materialverhalten nicht mehr als isotrop bezeichnet werden kann. Diese Richtungsabhängigkeit der Festkörperschwindung von der Geometrie ist im Rahmen dieser Arbeit erstmals untersucht und nachgewiesen worden.

Sobald die in-situ Messmethodik besteht, sollen weitere Untersuchungen das mögliche Einsatzspektrum der Methode zeigen. Geprüft wird, ob sich die Methode eignet, um Einflüsse der Temperaturführung während des Aushärtungsprozesses und Einflüsse des Füllgrades auf die Reaktionsharzmasse zu unterscheiden. Auch Untersuchungen zum Wärmeausdehnungsverhalten des Materials werden vorgenommen. Am Ende dieser Untersuchungen steht das Ziel, diejenige Schwindung zu quantifizieren, die einen Beitrag zur Entstehung interner Spannungen liefern kann. Diese Schwindung beträgt entgegen der dominierenden Meinung, die auch der größte Teil der Fachliteratur widerspiegelt, lediglich bei 0,15 % pro Raumrichtung. Die so erzielten Ergebnisse ermöglichen auch die Abschätzung der internen Spannungen.

Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse liefern Hinweise für die Klebstofflieferanten hinsichtlich der wichtigsten Entwicklungsparameter. Für die Klebstoffverarbeitende Industrie können die Ergebnisse Hinweise zur Optimierung von Temperzyklen im Aushärtungsprozess hinsichtlich der Minimierung der Festkörperschwindung zur Vermeidung interner Spannungen liefern.

Die Arbeit schließt mit einem Ausblick zu weiterem Forschungsbedarf ab, um die Rissentstehung vor der eigentlichen mechanischen Belastung der Verklebung zu verstehen.

Summary

Most rotor blades of wind energy generators are manufactured today by bonding two shells together. The shells are produced using classic fiber reinforcement techniques. As for the bonding paste, an epoxy component is most commonly used, which is cured by amine hardeners. In some cases, this bonding paste shows damage in the form of cracks in the trailing edge bond line, even prior to demoulding. The reasons for such cracks are unknown. However, it is presumed that there is a relation between the damage and the shrinkage of the bonding paste.

The main objective of this work is thus to characterize the shrinkage of amine-cured epoxy resins in order to establish the basic knowledge for further investigation on crack initiation prior to mechanical loading and the in-field usage of the rotor blades.

Principle considerations are made to understand the different instances of shrinkage. The most important instance is the one occurring while the epoxy-amine mixture is already in its solid state. Only this contribution to the total shrinkage may result in internal stresses, as the material can compensate shrinkage prior to the solid state by levelling flow.

In order to measure the solid state shrinkage, a strain gauge based in-situ measurement method as well as a regime to evaluate the measured data will be established. As the majority of the cracks share the same orientation with reference to the rotor blade coordinate system, it is important to investigate the direction of the principal strain axes. If there is a principal direction, it will be important to find the parameters this direction depends on. This will also be a hint at internal stresses and density differences within the bond line. Both effects must result in a non-isotropic material behaviour when loaded. Hence, the material may no longer be assumed to be isotropic. The principal shrinkage direction has been investigated and shown for the first time in the present work.

Once the in-situ measurement method exists, further experiments must show the possible fields of application. Therefore, it has been investigated whether the method can show the effect of different curing temperature profiles and of different filler contents on the solid state shrinkage. Also, the thermal expansion of solid state material has been investigated. At the end of the experiments, the solid state shrinkage could be quantified as 0.15 % per direction in space, opposing most of the specialized literature. Using the achieved results, it is also possible to estimate the internal stresses.

The obtained results may be understood as suggestions for the bonding paste suppliers, which parameters may be of interest to change in future product developments. As for the application of bonding paste, the obtained results may hint at an optimized production cycle, minimizing shrinkage and internal stresses.

The thesis closes with an outlook on future required work, in order to fully understand the crack initiation prior to mechanical loading.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Motivation	1
1.1. Zur Geschichte der Faserkunststoffverbunde	1
1.2. Problemstellung und Arbeitshypothesen	4
1.3. Ziele und Erwartungen, Vorgehensweise und Einschränkungen, Fortschritt in der Forschung	5
2. Grundlagen und Stand der Technik	11
2.1. Fertigung und Belastung von Rotorblättern	11
2.2. Begriffsdefinitionen und Messmethoden	14
2.3. Moleküle und Reaktionen	21
2.4. Materialmodellierung	38
3. Entwicklung der DMS-basierten in-situ Schwindungsmessung	43
3.1. Methodenentwicklung zur Schwindungsmessung	43
3.2. Rechnerische Abschätzung der Schwindung	84
3.3. Einfluss der Messstelle auf das Ergebnis	92
4. Aussagefähigkeit und Bewertung	95
4.1. Schwindungsentwicklung während der Vernetzung	96
4.2. Einfluss von Randbedingungen auf die Zusammenhänge	96
4.3. Übertragbarkeit der DMS-basierten in-situ Schwindungserfassung	115
4.4. Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse	119
4.5. Einfluss der Temperung auf mechanische Eigenschaften	123
5. Zusammenfassung und Ausblick	131
5.1. Zusammenfassung der Ergebnisse	131
5.2. Ausblick	136
A. Anhang	149

1. Einleitung und Motivation

1.1. Zur Geschichte der Faserkunststoffverbunde

Zur Realisierung hoher massespezifischer Festigkeiten und Steifigkeiten finden Faserkunststoffverbunde (FKV) heute vielfältige Anwendungen. Während sie in klassischen Leichtbau-Industrien wie im Rotorblatt- [GT11] oder im Flugzeugbau schon lange in Verwendung sind, kommen sie beispielsweise in der Automobilbranche erst nach und nach zum Einsatz.

Das erste komplett in FKV-Bauweise erstellte Flugzeug war der „Phönix“ der Akademischen Fliegergruppe Stuttgart. Allerdings handelte es sich dabei um einen Entwurf in Holzbauweise, der nach Bekanntwerden damals aktueller Werkstoffkennwerte an die Verwendung von FKV angepasst wurde – daher der Name. Das erste Flugzeug, das konsequent auf die Verwendung faserverstärkter Kunststoffe von Beginn an ausgelegt wurde, ist die D-36 der Akademischen Fliegergruppe Darmstadt, 1964 von Wolf Lemke, Gerhard Waibel und Klaus Holighaus entworfen [Zac80]. Der Flügel bestand im Wesentlichen aus einem Holm und zwei Halbschalen in Sandwichbauweise. Während des Fertigungsprozesses ist der Holm in eine der Flügelschalen eingesetzt worden, um anschließend die beiden Schalen und den Holm miteinander verkleben zu können. Der Rumpf war als Röhrenkonstruktion ausgelegt. Seither hat sich diese Bauweise im Segelflugzeugbau durchgesetzt. Der eingesetzte Faserkunststoffverbund bestand aus Glasfasern, die in eine epoxidharzbasierte Matrix eingebunden wurden.

Mit der gesellschaftlichen Diskussion um Windenergie und spätestens mit dem Errichten der ersten Großwindenergieanlage „Growian“ 1983 (Zweiblatt-Leeläufer mit 3MW Nennleistung, Rotordurchmesser und Turmhöhe 100m, 340 Tonnen schweres Maschinenhaus [Bru07]) stellte sich für die Konstrukteure solcher Anlagen auch die Frage nach der Bauweise. Wegen der aerodynamischen und strukturellen Ähnlichkeiten zwischen einem Flügel und einem Rotorblatt lag es nahe, ein Rotorblatt ähnlich auszulegen und zu fertigen wie einen Flügel.

Allerdings musste „Growian“ zunächst als Fehlschlag gelten. Die Abmessungen und Leistungen waren für die damalige Zeit beachtlich und womöglich etwas zu hoch gegriffen. Nach nur vier Jahren war das Material so geschädigt, dass ein weiterer Betrieb unmöglich war und „Growian“ gesprengt wurde.

Die beiden Aspekte Materialverhalten und -schädigung spielen bis heute eine große Rolle in der Windindustrie, weil die Rotorblätter immer länger werden: Die „energetische Aus-

beute“, die Leistung P_{wind} des Windes, steigt mit zunehmendem Rotordurchmesser $d = 2r$ quadratisch und in der dritten Potenz mit der Windgeschwindigkeit [Kle11; GT11]:

$$P_{\text{wind}} = \frac{1}{2} A \rho v^3 c_{p,\text{id}} \quad (1.1)$$

$$A = \pi r^2 \quad (1.2)$$

Darin sind A die Kreisfläche des Rotors, ρ die Luftdichte und v die Windgeschwindigkeit. Es lässt sich jedoch nicht die gesamte kinetische Energie aus dem Wind umsetzen, weil dann hinter dem Rotor die Geschwindigkeit $v = 0$ herrschen und damit das Nachfließen weiterer Luft verhindert würde. Albert Betz hat 1919 [Kle11; GT11] den idealen Leistungsbeiwert $c_{p,\text{id}}$ formuliert, der diesen Effekt berücksichtigt:

$$c_{p,\text{id}} = \frac{16}{27} \approx 0,593 \quad (1.3)$$

Der Betz'sche Wirkungsgrad sagt aus, dass sich aus derjenigen Energie, die der Wind liefern könnte, nicht einmal 60% gewinnen lassen, ohne weitere Verluste wie z. B. Profilungenauigkeiten durch Fertigung, Widerstände, mechanische und elektrische Wirkungsgrade zu berücksichtigen.

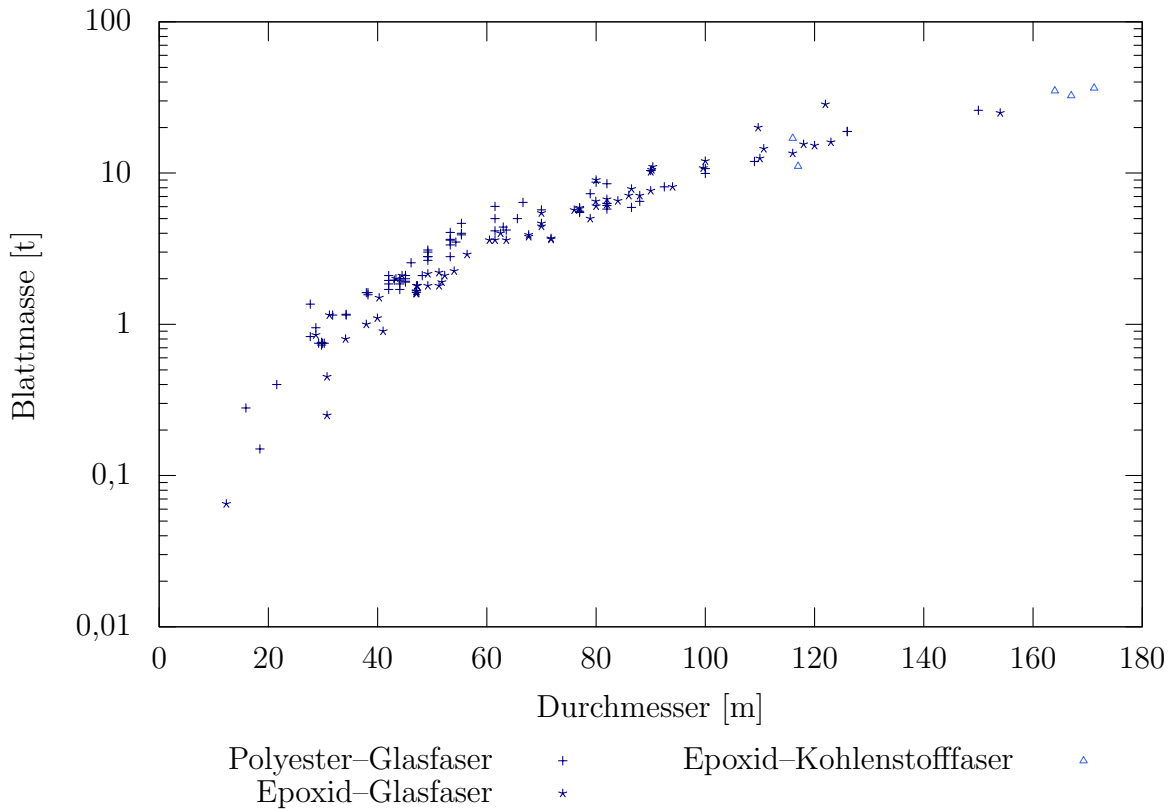


Abb. 1.1.: Rotorblattmasse über WEA-Durchmesser nach [Kri14]

Aus Gl. (1.1) lässt sich auch erkennen, dass die Fläche A die einzige Größe in dieser Gleichung ist, deren Änderung möglich ist um die Leistung einer Windenergieanlage (WEA)

bei gegebenen Windgeschwindigkeiten und optimierten Profilen noch zu steigern. Daraus leitet sich die Forderung nach größer werdenden Rotordurchmessern ab, die sich direkt übersetzen lässt in Materialanforderungen und, bei geschickter Wahl der Auslegungs- und Berechnungsmethoden, in Materialbeanspruchung. Abb. 1.1 aus [Kri14] zeigt den Trend zu immer größeren Rotordurchmessern im Zusammenhang mit der Rotorblattmasse.

Abb. 1.2 zeigt den Größenvergleich eines modernen Rotorblattes (z. B. MEU 167 der

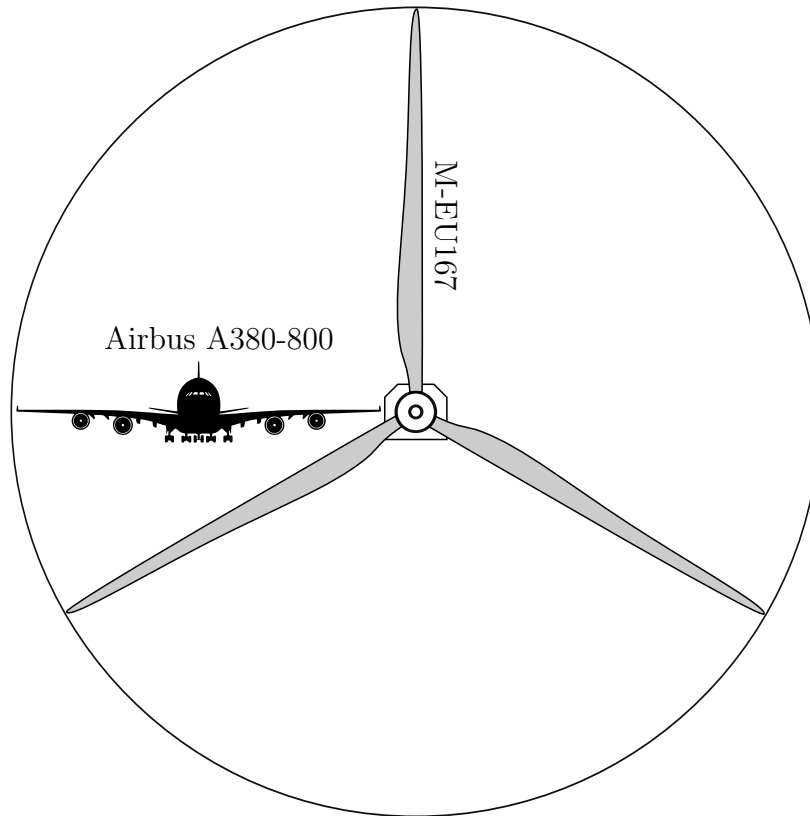


Abb. 1.2.: Größenvergleich eines Airbus A380-800 mit dem Rotor einer modernen 7MW Offshore-Windenergieanlage

Euros GmbH) mit dem Airbus A380-800. Während die zwei Flügel des Flugzeugs mit ihrer Spannweite von 79,8 m immer noch kleiner sind als das Rotorblatt mit einer Länge von 81,6 m, gelten in der Luftfahrtindustrie deutlich strengere Produktionsstandards als im Rotorblattbau. Zusätzlich sind die qualitativen Anforderungen an Rohmaterialien höher, die Variabilität der Lasten und die Lebensdauernanforderungen geringer als an Rotorblätter. Während ein Flugzeugflügel eine Lebenserwartung von $10^4 - 10^6$ Belastungszyklen hat, während derer er vielen planmäßigen Kontrollen unterzogen wird, soll ein onshore-Rotorblatt während seiner Lebenserwartung von 20 Jahren $10^8 - 10^9$ Zyklen halten [Nij06], möglichst ohne Kontrolle. Auch die Variabilität der Last ist nach [Nij06] bei Rotorblättern höher als bei Flugzeugflügeln. Um so wichtiger erscheint unter diesen Gesichtspunkten die Zuverlässigkeit von Auslegungs- und Berechnungsmethoden sowie die korrekte Beschreibung der eingesetzten Materialien hinsichtlich ihrer Antwort auf äußere Belastungen. Diese Arbeit befasst sich mit Untersuchungen zur Aushärtung,

also mit Effekten, die entstehen bevor das Material zyklischen Belastungen ausgesetzt ist. Untersuchungen zum Ermüdungsverhalten sind hier nicht Gegenstand.

1.2. Problemstellung und Arbeitshypothesen

Nach den Erfahrungen des Autors in der Windindustrie können Schäden wie z. B. Risse der Verklebung ähnlich Abb. 1.3 schon vor der Inbetriebnahme des Rotorblattes auftreten. Die Frage, wie sich eine Verklebung von zwei Flügel- oder Rotorblattthalbschalen optimal,

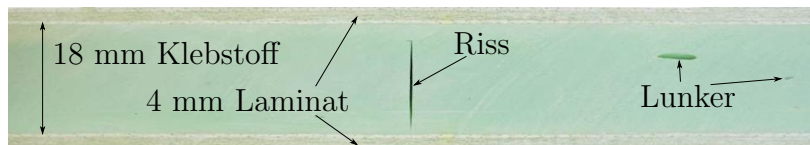


Abb. 1.3.: Lunker und Riss durch Schwindung in Hinterkantenverklebung. Draufsicht auf die Hinterkantenverklebung, oben und unten die Lamine der Rotorblatthälften

also ohne das Auftreten dieser Schäden, herstellen und kontrollieren lässt, ist so alt wie die Fertigung solch großer, flächiger Bauteile. Bislang besteht ein vermuteter Zusammenhang zwischen dem Auftreten der Risse und der Schwindung der eingesetzten Materialien. Ohne genaue Kenntnis dieses Zusammenhangs zwischen der Schwindung und dem Auftreten von Schädigung in der Verklebung lässt sich diese Frage schwerlich beantworten, lassen sich Prozesse oder neue Materialien, die keine Risse mehr zeigen, schwerlich entwickeln. Diese Arbeit setzt sich mit der Beobachtung und zeitlichen Dokumentation des Schwindungsverhaltens der eingesetzten Materialien auseinander, um ein Werkzeug zu entwickeln, das gestattet, in künftigen Arbeiten das Rissverhalten genauer zu untersuchen.

Bislang sind keine der bekannten Messmethoden wie Dehnmessstreifen-Rosetten, Fiber-Bragg Gratings oder optische Methoden im reaktiven Epoxidharzgemisch eingesetzt worden, um den Aushärtungsvorgang und die entstehende Schwindung von im Rotorblattbau eingesetzten Materialien zu dokumentieren. Insbesondere die Schwindung kann zum Aufbau interner Spannungen führen. Diese Tatsache begründet die Arbeitshypothesen des folgenden Abschnitts.

Aus der Problemstellung leiten sich die Arbeitshypothesen ab, die im weiteren Verlauf der Arbeit bestätigt oder verworfen werden müssen.

Heute ist die allgemeine Vermutung in der Industrie verbreitet, dass die Risse aufgrund der Schwindung derjenigen Materialien entstehen, die zur Fertigung der Rotorblätter eingesetzt werden. Es sind dies auch für die Verklebung in der großen Mehrheit Epoxidharze mit aminischen Härtern. Daher soll diese Arbeit die Entwicklung der Schwindung Epoxidharzbasierter Polymere während der Verarbeitung diskutieren und dokumentieren.

Die folgenden Hypothesen liegen der Vorgehensweise dieser Arbeit zugrunde:

1. Die chemische Reaktion von Harz und Härter hat die sogenannte Vernetzungsschwindung zur Folge, die sich unter verschiedenen Perspektiven betrachten lassen:

- Volumenschwindung oder Volumendilatation S : Differenz aus Anfangsvolumen bei $t = 0$ und Volumen bei Reaktionsende, bezogen auf das Anfangsvolumen bei $t = 0$: $S = \frac{\Delta V}{V_0}$
 - Längenschwindung oder eindimensionale Dilatation s : Beitrag der Längenänderung in einer der drei Raumrichtungen zur Volumenschwindung: $s = \frac{\Delta l}{l_0}$
 - chemische Schwindung: Anteil aus der chemischen Reaktion an der Gesamtschwindung, eindimensional oder volumetrisch betrachtet
 - polymerphysikalische Schwindung oder polymerphysikalisch wirksame Schwindung, eindimensional (s_{nG}) oder volumetrisch betrachtet (S_{nG}), bezeichnet denjenigen Anteil an der Schwindung, der einen Beitrag zur Entstehung innerer Spannungen liefert. Diese Schwindung tritt erst auf, wenn das Material im Verlauf der Vernetzungsreaktion Kräfte übertragen kann
 - thermische Deformation: Anteil der Wärmedehnung an der Gesamtschwindung, eindimensional oder volumetrisch betrachtet
 - Gesamtschwindung: Schwindung, die nach Prozessende messbar ist. Eindimensional oder volumetrisch betrachtet
2. Die Vernetzungsschwindung kann an unterschiedlichen Orten der Reaktionsharzmasse aufgrund unterschiedlicher Reaktionsfortschritte zu unterschiedlichen Zeiten stattfinden. Aufgrunddessen und wegen unterschiedlicher Steifigkeiten von Klebstoff und angrenzender Materialien unterliegt der Klebstoff Zwangsrandbedingungen, die zu einem ortsabhängigen mehrdimensionalen Spannungszustand innerhalb des Klebstoffes führen können
 3. Die Schwindung führt so zu einer volumetrischen Beanspruchung des Materials bereits vor dem Aufbringen äußerer Lasten, weil durch die Bauteil- und Klebegeometrie eine Behinderung der Schwindung gegeben sein kann
 4. Die Schwindung ist abhängig von diversen Parametern wie z. B. Temperaturen oder Füllstoffen
 5. Zu den beschriebenen Rissen führt lediglich die polymerphysikalische Schwindung

Die ersten drei Hypothesen machen die Untersuchung der Schwindung an unterschiedlichen Orten der Reaktionsharzmasse unter Variation der oben genannten Parameter (Temperaturen, chemischer Zusammensetzung, Füllstoffanteile) erforderlich. Die vierte Hypothese verlangt nach einer Klärung, von welchen Parametern die Ausprägung der Schwindung abhängig ist. Für die letzte Hypothese sind Überlegungen zur Entstehung interner Spannungen erforderlich, die zu dem beschriebenen Versagen führen.

1.3. Ziele und Erwartungen, Vorgehensweise und Einschränkungen, Fortschritt in der Forschung

Der vorangegangene Abschnitt diente zur Einführung in die Problematik, mit der sich diese Arbeit auseinandersetzt: in der Hinterkantenverklebung großer Rotorblätter tritt

Schwindung auf, die Rissentstehung begünstigen oder sogar verursachen kann. Dieser Abschnitt stellt die Arbeitsweise vor, mit der das Problem der Schwindung zunächst erklärt werden kann, um dann am Ende dieser Arbeit Empfehlungen zu deren Reduktion zu entwickeln.

1.3.1. Ziele und Erwartungen

Aus dem heutigen Stand der Technik in der Windindustrie, der komplexen Beanspruchung der Verklebung beider Schalen und der Forderung nach längeren Rotorblättern zur Steigerung der energetischen Ausbeute definieren sich die Ziele dieser Arbeit. Heute sind die Beanspruchung von Klebstoffen in den Verklebefugen der Rotorblätter und die Antworten des Materials auf die Beanspruchung im Wesentlichen unbekannt. In der Auslegung kommen Annahmen zum Einsatz, die teilweise mehrere Dekaden alt sind, aber heute jedoch noch verlangt [DG16] und dem Materialverhalten nicht gerecht werden. Sollen allerdings die Rotorblätter immer länger werden, ist es erforderlich, die Methoden zur Beschreibung des Verhaltens des Klebstoffes zu verbessern. Daher sind die Ziele dieser Arbeit:

1. Ermittlung der Verzerrungen, die aus Schwindung resultieren (Dilatometrie)
 - Erarbeitung eines Messkonzeptes
 - Entwicklung eines sensorischen Konzeptes zur Erfassung der Schwindung
 - Erarbeitung von Methoden zur Auswertung der erhaltenen Daten
 - Beurteilung der Ergebnisse
 - Fehlerbetrachtung der entwickelten Methode
2. Beschreibung des Deformationszustandes
 - Verständnis der dilatationstreibenden Mechanismen und Zusammenhänge
 - Zeit-, Temperatur- und Umsatzabhängigkeiten
 - Quantifizierung der Einflussgrößen
 - Rechnerische Abschätzung der Schwindung zur Kontrolle gewonnener Daten
 - Begründete Herleitung einer auf minimale Verzerrungen optimierten Prozessführung beim Rotorblatthersteller
3. Interpretation der Erkenntnisse und Rückschlüsse
 - für den Rotorblattdesigner
 - für den Rotorblattbauer
 - für den Klebstoffhersteller

Die Herangehensweise zur Lösung jedes einzelnen Problems empfiehlt die Unterteilung dieser Schritte in kleinere Arbeitspakete.

Die handwerklichen Methoden sollen zunächst an flüssigen Harz-Härter-Gemischen entwickelt und verifiziert werden, bevor sie in einem weiteren Schritt auf hochgefüllte Harz-Härter-Systeme übertragen werden können. Der Grund für diese Vorgehensweise liegt in der Komplexität der Verarbeitung hochgefüllter Systeme. Sie verhalten sich aufgrund

ihrer hohen Viskosität bei Raumtemperatur fast wie ein Feststoff und sind nicht mehr gießfähig. Im Gegensatz dazu sind flüssige Reaktionsharzmassen leicht gießend zu verarbeiten und im Gegensatz zu hochgefüllten Systemen während des Versuchs durchsichtig. Dementsprechend ist die Probenpräparation mit Flüssigharzen erheblich schneller, besser reproduzierbar und weniger fehleranfällig. Zudem lassen sich Fehler wie Lufteinschlüsse optisch erkennen. Dieser Methodik liegt die Annahme zugrunde, dass die Eigenschaften ungefüllter Systeme, die sich auf die Reaktionsharzmasse beziehen, prinzipiell auch für gefüllte Systeme der gleichen Materialklasse gelten.

Ist die Plausibilität der mit dieser Methodik ermittelten Messergebnisse nachgewiesen, fällt es zudem leichter, plausible Messungen von nicht plausiblen Messungen an hochgefüllten Systemen durch eine Analogiebetrachtung zu unterscheiden. So stehen zusätzlich auch Informationen zu einem Flüssigharzsystem zur Verfügung, die Eingang in andere Berechnungsverfahren zur Auslegung faserverstärkter Kunststoffe finden können.

1.3.2. Gliederung und wissenschaftliche Vorgehensweise

Der erste Abschnitt hat das Problem grob umrissen, die Ziele dieser Arbeit beschrieben und die daraus entwickelten Arbeitshypothesen erläutert.

Das zweite Kapitel gibt einerseits einen kurzen Überblick über Messmethoden, die im Rahmen dieser Arbeit genutzt werden und erläutert wichtige Begriffe und Definitionen. Andererseits ist diese Arbeit nicht die erste, die sich mit der Entstehung von Schwindung befasst, so dass auch ein Überblick über veröffentlichte Arbeiten auf dem Gebiet gegeben wird. Dazu werden die wichtigsten Arbeiten zitiert und ihr Inhalt kurz beschrieben. Eigene Erkenntnisse nehmen später immer wieder Bezug auf diese Literatur.

Das dritte Kapitel stellt die eigenen Ansätze vor, mit deren Hilfe das Problem genauer beschrieben werden kann. Dazu gehört die Entwicklung eines sensorischen Konzeptes zur Quantifizierung der polymerphysikalischen Vernetzungsschwindung sowie einer rechnerischen Abschätzung zur Kontrolle der Messdaten. Um die Plausibilität der Methodik und Messergebnisse zu beurteilen, werden theoretische Überlegungen bemüht und ein einfacher Erwartungswert ermittelt, der unter bestimmten Bedingungen wie Starttemperatur oder Temperaturhistorie gelten muss.

Das vierte Kapitel stellt Messergebnisse vor, beurteilt und bewertet ihre Aussagefähigkeit und Allgemeingültigkeit und stellt den Bezug zu den Arbeitshypothesen her. Der Vergleich mit dem im dritten Kapitel ermittelten Erwartungswert beurteilt die Plausibilität von Messung und ihrer Interpretation.

Das fünfte Kapitel fasst die Erkenntnisse zusammen und schildert ihre Bedeutung im Hinblick auf das Problem und die Verarbeitung der hier untersuchten Materialklasse.

Abb. 1.4 zeigt, wie diese wissenschaftliche Vorgehensweise im Rahmen dieser Arbeit umgesetzt werden soll, um das Problem genauer zu diskutieren und Lösungsansätze zu dessen Beschreibung zu finden.

1.3.3. Anwendbarkeit der Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit werden Epoxidharze betrachtet, die mit üblichen aminischen Härtern vernetzen. Die Beobachtungen bleiben phänomenologisch. Betrachtungen zum

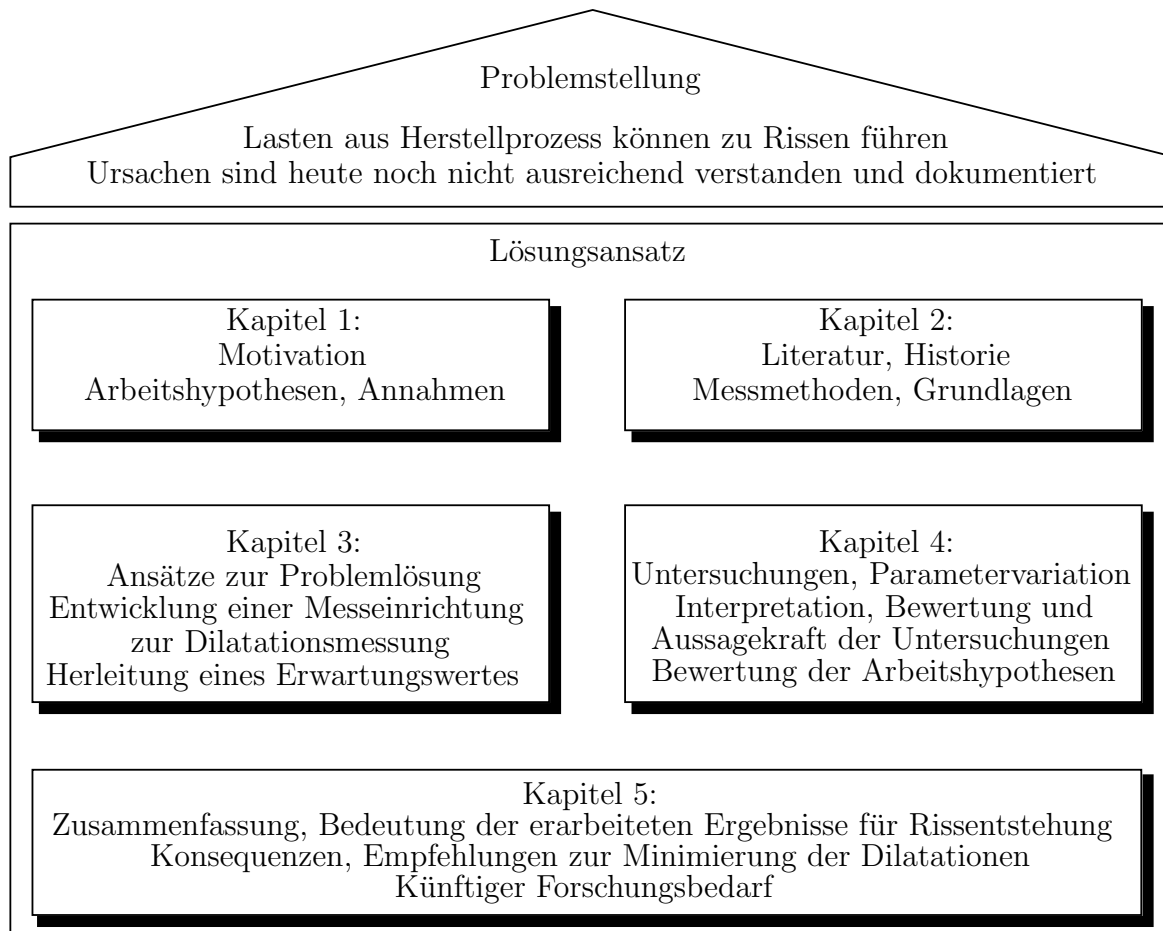


Abb. 1.4.: Vorgehensweise in der vorliegenden Arbeit, Problemstellung und Lösungsansätze

Einfluss der untersuchten Parameter auf das Ermüdungsverhalten oder tiefgreifende Forschung zur Formulierung von Endprodukten sowie zum Rotorblattentwurf sollen nicht Teil dieser Arbeit sein, da sie einen vor- bzw. nachgelagerten Themenkomplex betreffen. Anerkannte Standard-Methoden zur chemisch-physikalischen Analyse aminisch gehärteter Epoxidharze werden verwendet (DSC, Rheometrie, DMS-Messtechnik). An geeigneter Stelle finden sich jedoch Hinweise, wenn eine Verbesserung eines der Verfahren auch Ergebnisse dieser Arbeit tangiert.

Vorangegangene Abschnitte haben angedeutet, dass die untersuchten Eigenschaften von der Temperaturhistorie abhängig sein können. So beeinflusst die Prozesstemperaturführung auch die Eigenschaften der Verklebung. Die Untersuchung dieses Temperatureinflusses ist Teil dieser Arbeit, um zu einer Aussage zu gelangen inwieweit die hier erarbeiteten Ergebnisse auf reale Fertigungsprozesse anwendbar sind. Zur Veranschaulichung der Interaktion der Prozesstemperaturführung mit Materialeigenschaften wie Schwindung, Reaktivität und Umsatz dient Abb. 1.5. Sie zeigt auch diejenigen Messverfahren (Rheometrie, Kalorimetrie, Dilatometrie), die dabei helfen sollen, den Einfluss der Prozesstemperaturführung auf die Eigenschaften der Verklebung im All-

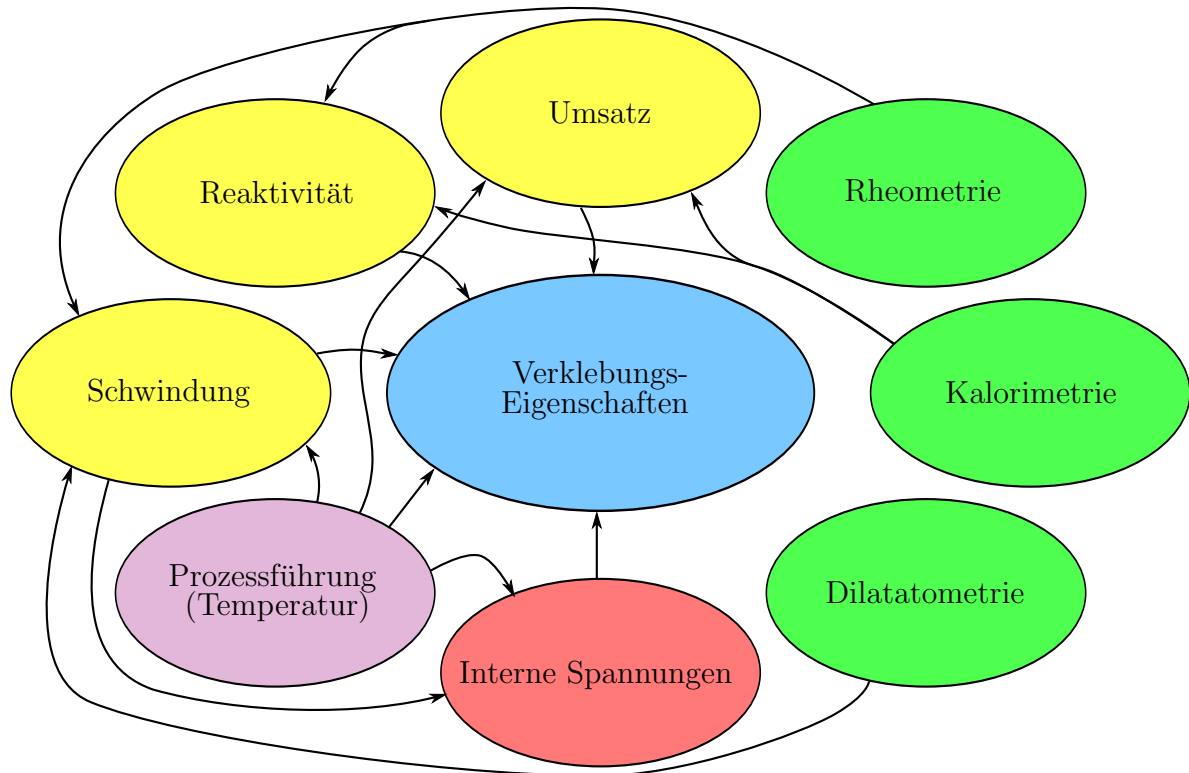


Abb. 1.5.: Beeinflussung der Verklebungseigenschaften und mögliche Messmethoden

gemeinen abzuschätzen und auf die Entstehung interner Spannungen im Speziellen zu ermitteln. Interne Spannungen können auch außerhalb der Verklebung, beispielsweise in Materialproben für Zugversuche, auftreten. Der Einfluss interner Spannungen auf die Ergebnisse im Zugversuch ist jedoch nicht hauptsächlicher Gegenstand dieser Arbeit.

Ob die Prozesstemperatur die Gesamtschwindung beeinflussen kann und unter welchen Umständen dies möglich ist, soll die vorliegende Arbeit klären.

Um die wichtigsten Materialeigenschaften zu prüfen, dienen die in Abb. 1.5 genannten Messverfahren. Für diese Arbeit ist die Dilatometrie und die Kalorimetrie wichtig, um die Schwindung und den zugehörigen Umsatz zu bestimmen. Die Rheometrie liefert die Information, in welchem der drei Zustände flüssig, gelartig oder fest das untersuchte Material zu welcher Zeit vorliegt.

Die Entwicklung neuer, kontinuumsmechanischer Ansätze gehört hier nicht zu den Methoden zur Bestimmung der internen Spannungen.

Zeitabhängige Prozesse – Kriechen Kriechen im klassischen Sinne, also die Deformation unter Last über einen längeren Zeitraum vollvernetzter Polymere im Einsatz, betrifft Materialprobleme im Betrieb. Die hier gestellte Fragestellung endet jedoch mit der ausgehärteten Reaktionsharzmasse, so dass diese Kriechvorgänge nicht Gegenstand dieser Arbeit sind.

1.3.4. Fortschritt in der Forschung

In dieser Arbeit werden grundsätzliche Zusammenhänge gefunden und bewertet, sowie das Verständnis für das Schwindungsverhalten aminisch vernetzender Epoxide vertieft. Im Einzelnen besteht der Forschungsfortschritt in der

- Unterscheidung der unterschiedlichen Schwindungsarten (chemisch, polymerphysikalisch, volumetrisch, eindimensional, temperaturabhängig) und insbesondere in der messtechnischen Trennung dieser Effekte, der Klärung des zugehörigen Vernetzungsgrades und der anschließenden Bewertung
- Quantifizierung der Beiträge einzelner Schwindungsarten zur Gesamtschwindung
- Untersuchung der Schwindung hinsichtlich der makroskopischen Isotropie der untersuchten Struktur
- Indirekten Unterscheidung zwischen mikroskopischer und makroskopischer Homogenität des Werkstoffs aufgrund von Schwindung
- Messtechnischen Identifikation des Einflusses der Prozesstemperaturführung auf die Entstehung der Gesamtschwindung
- Unterscheidung zwischen Raumtemperaturhärtung und Härtung bei hoher Temperatur sowie der Bewertung dieses Unterschiedes und seiner Bedeutung für die Gesamtschwindung
- Optimierung der Prozessführung hinsichtlich minimaler Gesamtschwindung
- Unterscheidung zwischen mikroskopischer und makroskopischer Schwindung hochgefüllter Systeme

2. Grundlagen und Stand der Technik

Dieser Abschnitt bietet einen kurzen Einblick in die Rotorblattfertigung sowie in die daraus resultierenden Belastungen und stellt anschließend dar, mit welcher Systematik bekannte und etablierte Methoden im Rahmen dieser Arbeit zum Einsatz kommen. Zudem findet der Leser hier eine Beschreibung der Reaktionsharzmasse, wie sie vernetzt und welche Eigenschaften sie zeigt.

2.1. Fertigung und Belastung von Rotorblättern

Rotorblätter für Windenergieanlagen werden nach derzeitigem Stand der Technik zumeist im Vakuum-Infusionsverfahren (oft auch „Vacuum Assisted Resin Infusion Moulding“, VARIM) und in Halbschalenbauweise hergestellt (Abb. 2.1). Dabei wird der gesamte Composite-Aufbau durch Positionierung von beispielsweise Glaslege und Balsa- oder Schaumplatten zur Erzeugung der FKV-typischen Sandwichstruktur (vergl. Abb. 2.2) in den Halbschalenformen fixiert und mit einer Folie, dem Vakuumsack, überzogen. Prinzipiell wird dann an mehreren Stellen eine Vakuumpumpe angeschlossen, bis sich unter dem Vakuumsack ein Restdruck von wenigen Millibar einstellt. Bleibt dieser geringe Restdruck auch ohne den Anschluss der Pumpe konstant (Vakuumtest), wird an mehreren Stellen, die sinnvoll positioniert sein müssen, das flüssige Harz-Härter-Gemisch „infusiert“, so dass sich die textile Struktur unter Ausbildung einer definierten Fließfront vollständig durchtränkt. Tiefergehende Informationen zum allgemeinen VARIM-Prozess finden sich z. B. auch in [ZFR96; ZFR98]. Auf diese Weise findet die Fertigung von mehreren flächigen Einzelkomponenten statt, die in einem weiteren Schritt miteinander verklebt werden müssen. Dazu wird auf den vorgesehenen Verklebeflächen das sogenannte Klebeharz auf einer der Formhälften aufgetragen. Steg, oberer und unterer Holmgurt bilden den Holm (siehe Abb. 2.1). Der Steg wird üblicherweise zunächst einseitig mit einer Halbschale verklebt, um dann die andere Halbschale daraufzusetzen und zu verkleben. Die Gurte sind oft schon während der Infusion in ihrer Halbschale fixiert worden. Hydraulikaggregate bewegen dann eine der beiden Formhälften auf die andere und stellen so die Positionierung zur Verklebung beider Halbschalen her.

Abb. 2.1 zeigt die Komponenten, die miteinander verklebt werden müssen. Die kritische Verklebung ist die der beiden Halbschalen, weil das händische Auftragen des Klebeharzes bei langen Blättern mehrere Stunden dauern kann. Da die Reaktion von Harz und Härter mit Beginn der Mischung beider Komponenten einsetzt und beginnt auszuhärten, findet das Verkleben dieser Bauteile meist unter Zeitdruck statt.

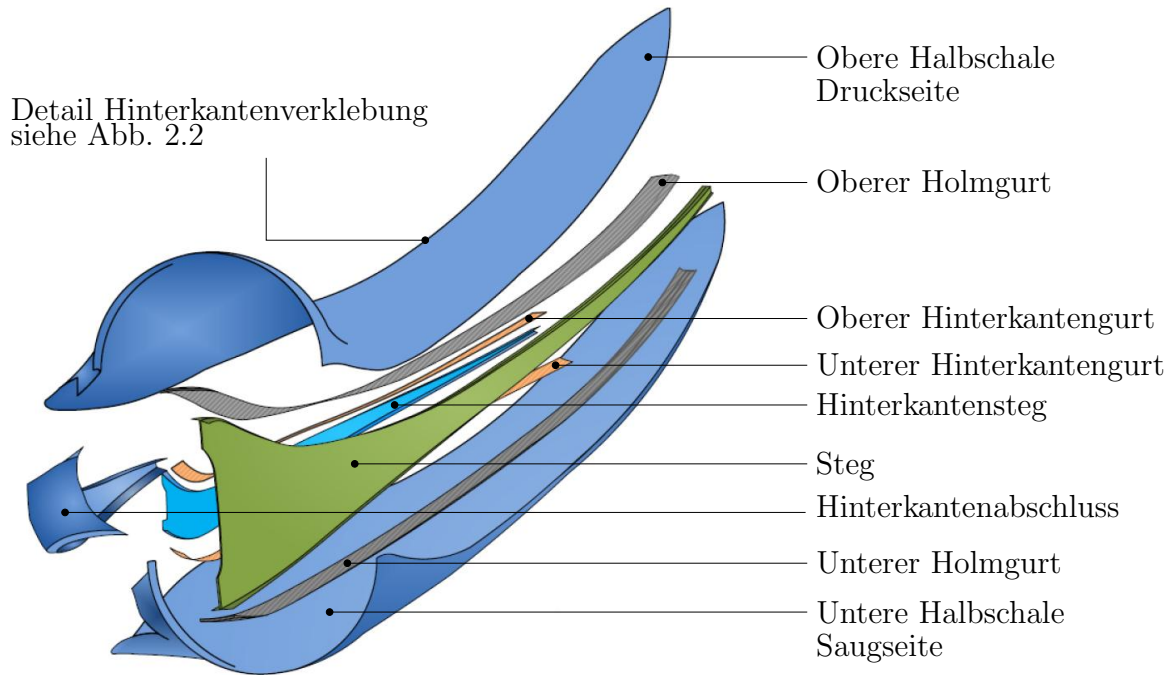


Abb. 2.1.: Rotorblattkomponenten, Grafik aus [Bir15]

Dabei sind die Klebspalte deutlich dicker als z. B. in der Automobilindustrie, bestenfalls legen die Rotorblattdesigner die Verklebung im Bereich mehrerer Millimeter aus. Üblicherweise nimmt die Dicke der Verklebung vom Blattanschluss bis zur Blattspitze ab, so dass sie dort nur noch wenige Millimeter dick ist. Gründe für die großen Schichtdicken der Verklebung können beispielsweise die Gesamtabmessungen mit ihren entsprechend großen Toleranzen und der umständlichen Handhabung sein: heutige Rotorblätter erreichen in der Serienfertigung Längen von über 80 m bei einem Blattanschlussdurchmesser von 5 m und einer maximalen Tiefe von ca. 6 m. Dazu kommen Ungenauigkeiten in der Fertigung, die ihrerseits Ursachen im händischen Aufbau der textilen Strukturen haben können. Schließlich wird durch den Infusionsprozess im Vakuumverfahren, bei dem nur eine Seite des Bauteils von einer Form umgeben ist, ein Feststoff aus Flüssigkomponenten hergestellt. Sobald der Aushärtungsprozess beginnt, handelt es sich vor allem aufgrund der thermischen Trägheit des Gesamtsystems aus Form und Halbzeugen um einen Werkstoff-Formgebungsprozess mit sehr begrenzten Einflussmöglichkeiten. Bezogen auf die Gesamtabmessungen solcher Rotorblätter läge die Definition einer Verklebung an der dicksten Stelle von etwa 10 ± 4 mm durchaus im Bereich üblicher Verklebedicken.

Abb. 2.2 zeigt schematisch den Querschnitt einer Hinterkantenverklebung. Die definierte Zone ist derjenige Bereich, der vom Rotorblattdesigner als Verklebefläche vorgesehen ist und der vor dem eigentlichen Verklebeprovorgang eine entsprechende Oberflächenbehandlung erfährt. Klebharz, das durch den Schließvorgang der Form nach außen gedrückt wird („Squeeze-out“), lässt sich im ausgehärteten Zustand während des Besäumens gut entfernen. So wird eine glatte Hinterkante hergestellt. Die undefinierte Zone ist derjenige Bereich, in den überschüssiges Klebharz während des Aufeinanderpressens der Form in das Blattinnere gedrückt wird („Squeeze-in“). Soweit zugänglich, streichen die Rotorblatt-

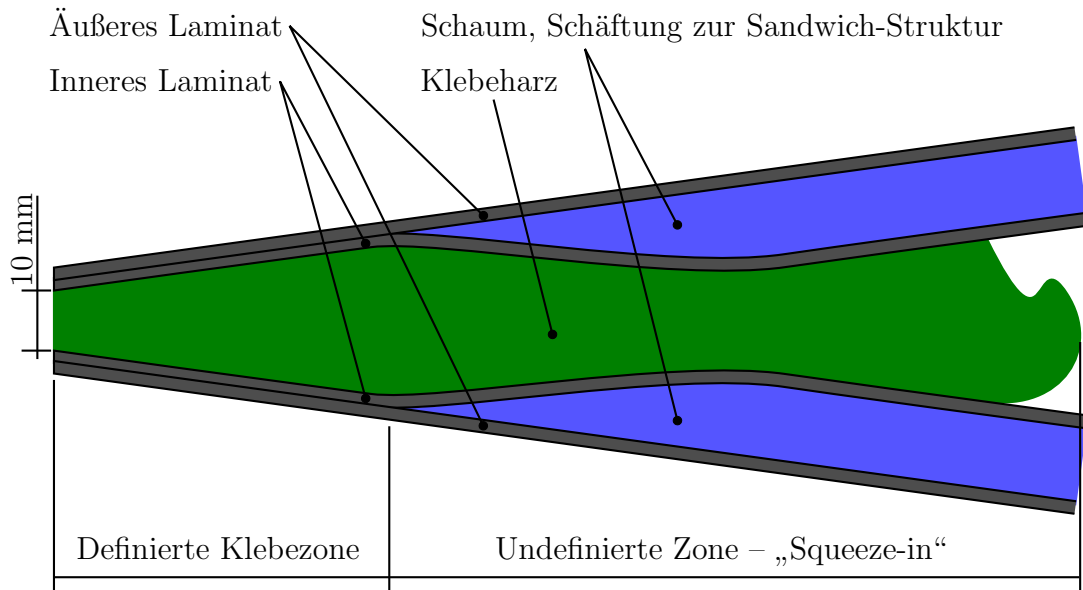


Abb. 2.2.: Detail Verklebungsquerschnitt, Kennzeichnung der definierten und undefinierten Zone der Verklebung

hersteller üblicherweise das überschüssige Klebharz im noch unausgehärteten Zustand ab. Ab einem bestimmten Rotorblattradius ist die Hinterkantenverklebung jedoch nicht mehr zugänglich, so dass das überschüssige Klebharz dort verbleibt (Blindverklebung). Bei großen Ansammlungen können sich auf diese Weise je nach Geometrie beträchtliche Mengen reaktiven Gemisches ansammeln. Es ist an Ober- und Unterseite durch die geringe Wärmeleitfähigkeit der Sandwich-Struktur gut isoliert und entwickelt Temperaturen bis 200 °C. Diese Hitze beeinflusst auch das Verhalten des Klebharzes in der definierten Zone.

Das Rotorblatt einer Onshore 3 MW-Turbine erreicht heute in der Regel eine Länge von etwa > 60 m. Unter Berücksichtigung der Verklebung des Holmes mit der Schale summieren sich die Laufmeter von insgesamt drei Verklebungen (Nasenleiste, Hinterkante, Holm) auf etwa 180 m – ohne die Berücksichtigung eventuell vorhandener zusätzlicher Bauteile. Daraus ergibt sich eine zentrale Forderung an das Klebharz: Es muss so langsam aushärten, dass sich die beiden Schalen noch verkleben, also schließen lassen, aber so schnell, dass der Rotorblattbau noch wirtschaftlich ist.

Typische Belastungen der Verklebungen entstehen durch Wärmedehnung und die polymerphysikalische Schwindung aufgrund chemischer Reaktionen, siehe die Abschnitte 2.3.4 und 2.3.6. Eine weitere Belastung der Verklebungen stellt die Entformung des Rotorblattes dar. Teilweise entstehen dabei Deformationen, die eine Schädigung der Verklebungen bewirken können.

Während des Betriebes verfügt das Rotorblatt im Wesentlichen über drei Freiheitsgrade, die im deutschen Sprachraum mit Schlag- und Schwenkrichtung sowie Torsion bezeichnet werden, siehe M_y , M_z und M_x in Abb. 2.3. Aus diesen drei Bewegungen resultieren auch die Belastungen am Rotorblatt während des Betriebs. Eine weitere Belastung der Verklebung auf Schalen hat ihre Ursache im „Atmen“ des Blattes aufgrund von Quer-

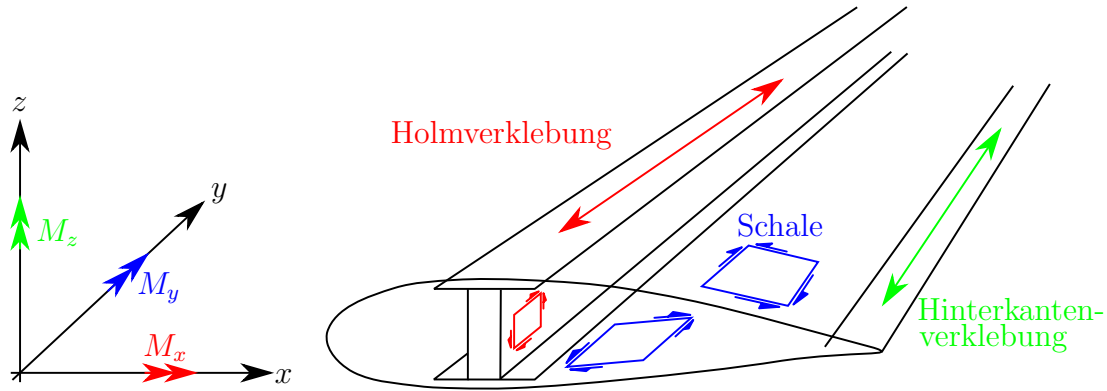


Abb. 2.3.: Betriebslasten am Rotorblatt

schnittsänderungen entlang der Rotorblattlänge in Verbindung mit der Rotation des Blattes im Erdschwerefeld (Brazier-Effekt, [TGV97]). Das Koordinatensystem des Rotorblattes nach Abb. 2.3 ist so gewählt, dass es zur Auswertung der Dilatationen aus Schwindung in späteren Kapiteln passt.

Obwohl heutige Klebharze im ausgehärteten Zustand im einachsigen Zugversuch eine Bruchdehnung von über 12 % erreichen können [Hex14a] und die Rotorblattdesigner durch den sog. Hinterkantengurt (Versteifungen in der Schale entlang der Verklebung) versuchen, die Dehnung in der Hinterkante auf wenige Zehntel Prozent zu begrenzen, kommt es immer wieder zu Rissen in der Hinterkante. Dies kann bedeuten:

1. Die Bruchdehnung des Klebharzes geht unter mehrdimensionaler Belastung stark zurück
2. Die Behinderung der polymerphysikalischen Vernetzungsschwindung setzt das Energieaufnahmepotential des Materials herab, fungiert also wie eine überlagerte Spannung in der Verklebung
3. Die Proben zur Ermittlung der Bruchdehnung im einachsigen Zugversuch sind anders hergestellt als die Verklebung im Rotorblatt (Temperaturhistorie, Schwindung, Vernetzungsgrad) und stellen so bereits ein anderes Material dar
4. Die Dehnung in der Hinterkantenverklebung ist tatsächlich größer als die vom Rotorblattdesigner vorgesehene Dehnung von $< 1 \%$

2.2. Begriffsdefinitionen und Messmethoden

Eine Vielzahl von Methoden steht zur Verfügung, um Epoxidharze und mögliche Härterkomponenten chemisch-physikalisch zu analysieren und zu charakterisieren. Dazu gehört neben rheologischen Untersuchungen zur Viskosität, dem großen Feld der Spektroskopie (IR, Röntgen, Laser etc.), der Titration zur Bestimmung der Anzahl reaktiver Gruppen, der (Gas-)Chromatographischen Untersuchung zur Analyse der Zusammensetzung und der Bestimmung des Brechungsindex zur schnellen und einfachen Kontrolle im

Vergleich mit der Messhistorie und vor allem aber die Bestimmung des Umsatzes mithilfe von Enthalpie- oder Glasübergangsuntersuchungen. Nur die wichtigsten Methoden sollen hier in Kürze beschrieben werden.

2.2.1. Bestimmung der Glasübergangstemperaturen

Das Ergebnis einer Messung der „Differential Scanning Calorimetry“ (DSC) sind die vier Glasübergangstemperaturen: $T_{G,1,2,3,4}$ oder auch $T_{G,onset}$, $T_{G,midpoint}$, $T_{G,inflection}$ und $T_{G,end}$ (vergl. Abb. A.2 im Anhang). Im Rahmen dieser Arbeit kommt zur Bestimmung der T_G eine Heizrate von $20\text{K}/\text{min}$ an einer Mettler DSC oder einer Netzsch DSC 204 zum Einsatz, für die Berechnung des Umsatzes nach diBenedetto (Gl. (2.1)) die $T_{G,midpoint}$. Die Erfahrung zeigt, dass die Ermittlung von $T_{G,midpoint}$ weniger vom Anwender abhängig ist als die anderen Temperaturen. Eine grafische Darstellung und weitere Erläuterungen befinden sich im Anhang, siehe Abb. A.2.

Zur technischen Bedeutung der Glasübergangstemperatur T_G : erhitzt man ein bereits ausgehärtetes Duroplast, übersteigt die Material- oder Proben temperatur T_{Probe} irgendwann eine charakteristische Temperatur, die Glasübergangstemperatur T_G . Dabei geht das Material aus seinem festen, glasartigen Zustand in einen weichen Zustand über. Oberhalb dieser Temperatur ist das Material für technische Anwendungen in der Regel ungeeignet, weil es seine strukturelle Integrität verliert und nicht mehr formstabil ist. Relaxation kann auftreten. Die T_G ist für ein und dasselbe Material im Rahmen gewisser Grenzen (vollständige Vernetzung, Wasseraufnahme mit der Zeit, Alterung) immer gleich.

Da die Zustandsänderung von glasartiger in die Gel-Gummi-Phase nicht abrupt verläuft sondern einem Übergang gleicht, lassen sich durch eine Tangentenkonstruktion der Anfang, das Ende sowie zwei Werte dazwischen angeben. Für genauere Informationen über diese Standardmethode siehe [ISO13] und Abschnitt A.1. Die in dieser Arbeit gemachten Angaben zur T_G beziehen sich auf die $T_{G,midpoint}$.

Überdies kann die T_G nach verschiedenen Zeiten eines Temperatur-Zeit-Profiles geprüft werden und erlaubt so eine Aussage über den Vernetzungsgrad. $T_{G,0}$ steht dabei für die T_G zur Zeit $t = 0$, $T_{G,pot}$ oder $T_{G,\infty}$ steht für die potentielle, also maximal mögliche Glasübergangstemperatur.

Der Vernetzungsgrad α , auch Umsatz genannt, liefert die Information bis zu welchem Grad die maximal mögliche Vernetzung bereits erreicht ist: α_0 oder $\alpha = 0$ bedeutet, dass noch keine Harz-Härter-Moleküle miteinander reagiert haben. Dies ist lediglich ganz zu Beginn der Reaktion der Fall. α_1 oder $\alpha = 1$ bedeutet, dass keine Harz-Härter-Moleküle mehr miteinander reagieren können, weil alle reaktiven Gruppen bereits umgesetzt sind. Eine Vernetzung von $\alpha = 1$ ist nur theoretisch möglich, weil immer Moleküle vorliegen können, die noch nicht reagiert haben, aber im Feststoffzustand so weit voneinander entfernt sind, dass sie auch nicht mehr reagieren können. Ein Umsatz von $\alpha \geq 96\%$ soll im Rahmen dieser Arbeit als vollständig vernetzt akzeptiert werden.

Den Zusammenhang zwischen der T_G und α beschreibt die Gleichung von DiBenedetto [DiB83]. Sie bezieht die Differenz der augenblicklich vorliegenden T_G und der $T_{G,0}$ auf die maximale Differenz der potentiellen Glasübergangstemperatur $T_{G,\infty}$ und der $T_{G,0}$:

$$\alpha = \frac{T_G - T_{G,0}}{T_{G,\infty} - T_{G,0}} \quad (2.1)$$

Diese Gleichung beschreibt einen linearen Zusammenhang zwischen Glasübergangstemperatur T_G und Umsatz α . Manche Autoren vertreten jedoch die Auffassung, dass es sich um einen nichtlinearen Zusammenhang zwischen T_G und α handeln müsse, hier wird die Annahme der Linearität akzeptiert. Für weitere Informationen dazu siehe [Hol01; Wen05]. Die hier angegebenen Umsätze sind nach Gl. (2.1) bestimmt.

Die T_G oder den Vernetzungsgrad genau zu kennen ist eine Grundvoraussetzung zur Beurteilung der Eigenschaften vernetzter Polymere. Ist das Polymer nicht vollständig vernetzt, ist $T_G < T_{G,pot}$, d. h. die momentane Glasübergangstemperatur liegt unterhalb der potentiellen Glasübergangstemperatur T_G . Das ist insbesondere für die Beurteilung der mechanischen Eigenschaften von Bedeutung, weil mit zunehmender T_G beispielsweise der Zug-E-Modul zunächst wächst, dann ein Maximum erreicht und wieder leicht abnimmt. Dieses Verhalten ist im Abschnitt 2.3.6 ausführlicher geschildert.

Um also keine Effekte zu messen, die in unterschiedlichen Vernetzungsgraden ihre Ursache haben, ist es erforderlich, dass alle miteinander verglichenen Proben wenigstens eine vergleichbare Temperaturbehandlung (kurz Temperung: Aufheizung, Isotherme, Abkühlung, eventuell erneute Aufheizung etc.) und damit vergleichbare T_G haben.

Da die Bestimmung der Glasübergangstemperaturen eine weit verbreitete Standardmethode ist, soll sie hier nicht weiter erläutert werden. Für weitere Informationen siehe beispielsweise [ERT03].

2.2.2. Gelierung und Vitrifizierung

Ähnlich dem Glasübergang ist grundsätzlich das Viskositätsverhalten und speziell die Gelierung ein Bereich, der mit den Methoden der oszillierenden Rheometrie beobachtet werden kann [AST08; Iva+03; CMFGF10; MM+00; SHG15; Mez14; Mez03; Abd+08].

Die messtechnische Erfassung des Gelbereichs erfolgt im Rahmen dieser Arbeit durch rheometrische, oszillierende Versuche in Platte-Platte-Konfiguration, siehe Abb. 2.4. In

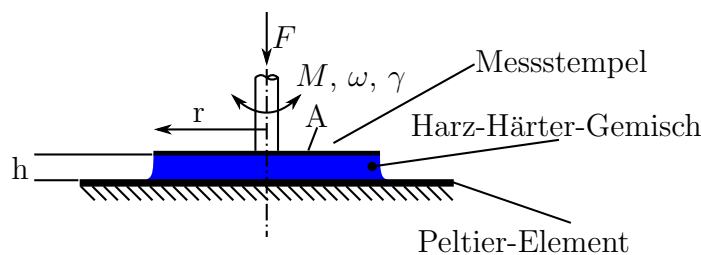


Abb. 2.4.: Platte-Platte-Konfiguration im Rheometer und Bezeichnungen

der Regel kommen für solche Aushärtungsmessungen Einmalmesssysteme zum Einsatz, die nach der Messung durch das Harz-Härter-Gemisch fest miteinander verbunden sind und keine Weiterverwendung finden können. Hier hat der Messstempel einen Durchmesser von 25 mm, die Spalthöhe h beträgt 0,5 mm, die Amplitude $\gamma = 0,2 \%$, Frequenz $\omega = 0,2$ Hz in einem Anton Paar MCR 301 Rheometer. Voraussetzung für die Messung ist, dass die Haftbedingung an beiden Platten erfüllt ist und dass die Probe im Spalt eine homogene Verformung erfährt – die Gültigkeit beider Voraussetzungen wird hier angenommen. Die Software des Rheometers macht während des Versuchs eine harmonisch

schwingende Vorgabe für die Kreisfrequenz ω und die Amplitude $\hat{\gamma}$ der Oszillation, so dass sich die Anregung schreiben lässt: $\gamma_A(t) = \hat{\gamma} \sin(\omega t)$. Gemessen wird hier das Drehmoment M und die Phasenverschiebung δ zwischen Anregung und Antwort des Materials.

Manche Autoren wie beispielsweise [CMFGF10; SHG15] favorisieren die Definition eines Gelpunktes anstelle eines Bereiches. Die Autoren betrachten Speicher- und Verlustmodul oder die komplexe Viskosität. Allen diesen berechneten Größen liegen Annahmen zugrunde, die mehr oder weniger gut erfüllt werden. So ist beispielsweise eine Voraussetzung für die Gültigkeit der genutzten Gleichungen zur Berechnung von Speicher- und Verlustmodul, dass die Messung im linear-viskoelastischen Bereich des Materials durchgeführt wird, was jedoch im Beobachtungszeitraum von Aushärtungsreaktionen nur für einen bestimmten Bereich gelten kann. Zudem ist die Frequenzabhängigkeit von Speicher- und Verlustmodul ebenfalls gut dokumentiert [Lio; LR].

Diese Arbeit verzichtet auf die Definition eines Gelpunktes, weil sie dem physikalisch begründet vorliegenden Übergang von flüssiger in die feste Phase nicht gerecht wird. Es wird lediglich die Information gesucht, ab wann das Material in der Lage ist, Kräfte zu übertragen. Die erste physikalische Messgröße, die das Rheometer liefert, ist das Drehmoment, das während der Messung benötigt wird, um die Probe entsprechend der Vorgabe zu deformieren. Daher soll angenommen werden, dass die Probe in der Lage ist, Kräfte zu übertragen, sobald das Moment ansteigt. Dieses Moment ist für vier Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen in Abb.2.5 dargestellt. Darin sind für jede Temperatur

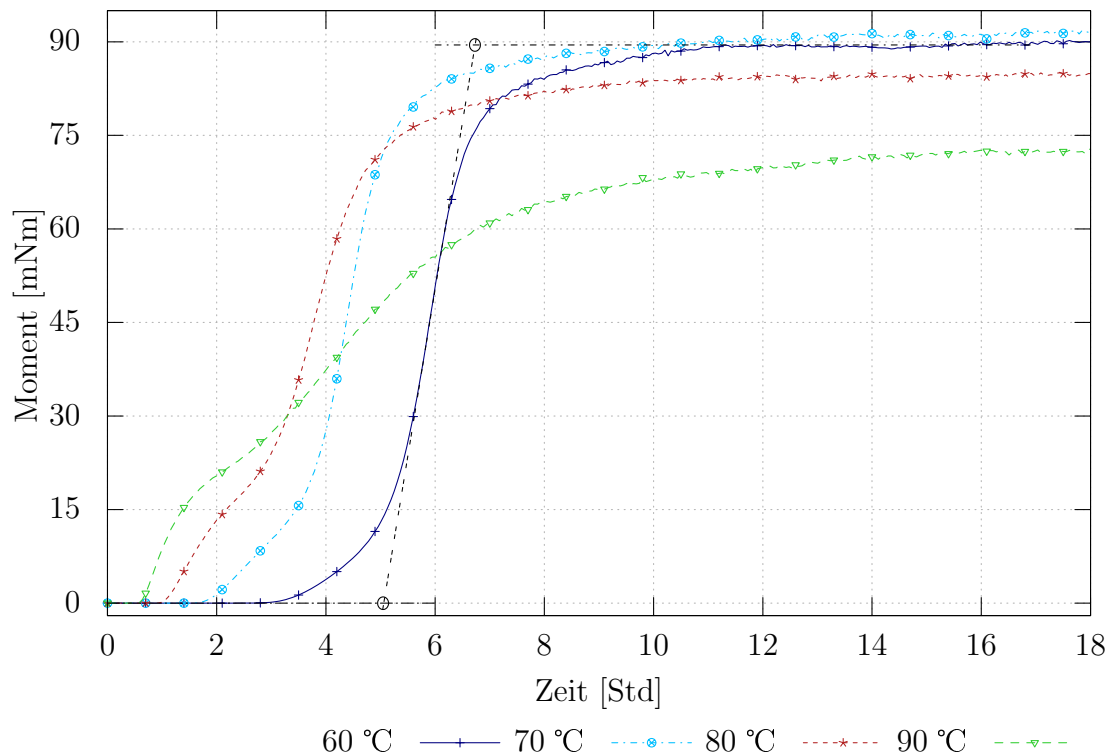


Abb. 2.5.: Drehmoment des rheologischen Experiments über Zeit

drei Bereiche gut zu erkennen:

1. Flüssige Phase: das Moment verläuft konstant auf niedrigem Niveau. Die Materialantwort auf äußere Belastung besteht lediglich aus viskosen Anteilen (viskose Dämpfung).
2. Gelbereich: das Moment steigt an und erreicht sein Plateau. Die Materialantwort auf äußere Belastung besteht aus elastischen (Federkräften) und viskosen Anteilen.
3. Feststoffbereich: das Moment verläuft konstant auf seinem Endwert. Die Materialantwort auf äußere Belastung unterhalb der T_G ist elastisch, oberhalb der T_G eine Mischung viskoelastischer, elastischer und viskoser Anteile.

Die Messung bei 90 °C findet im Bereich der $T_{G,pot} \approx 88$ °C statt, so dass sich das Material bei 90 °C im Übergang zum aufgeweichten Zustand befindet und daher ein geringeres Moment am Versuchsende zeigt.

Um den Bereich der Gelierung reproduzierbar zu definieren, kann man analog zum Vorgehen während der Auswertung von DSC-Daten drei Tangenten anlegen und in den Schnittpunkten der Tangenten das Lot auf die Zeitachse fallen. In Abb. 2.5 ist dieses Vorgehen für die 60 °C-Kurve gezeigt. Demnach befindet sich das Material für $t \lesssim 5$ Stunden in der flüssigen Phase und für $t \gtrsim 6,7$ Stunden in der festen Phase. Dazwischen befindet sich für $5 \lesssim t \lesssim 6,7$ Stunden der Gelbereich. Analog zur Auswertung von DSC-Daten besteht auch hier die Schwierigkeit darin, die Tangenten in den drei Bereichen korrekt zu bestimmen.

Zu wissen, wann sich der Gelbereich ausbildet, ist insofern wichtig, weil die Schwindung erst mit einsetzender Gelierung einen Beitrag zur Entstehung interner Spannungen liefern kann: vor der Gelierung, in der flüssigen Phase, kann die Reaktionsharzmasse nachfließen, sofern dies nicht durch Randbedingungen wie beispielsweise in einem abgeschlossenen Volumen, behindert wird. Durch Nachfließen verhindert die Reaktionsharzmasse das Auftreten von Spannungen durch Änderung ihres Volumens [Sak+91].

Die Aufgabe, die Eigenschaften von oft niedrigviskosen Flüssigkeiten im selben Instrument bestimmen zu wollen wie die Eigenschaften des Feststoffes sowie den korrekten Übergang zwischen beiden Zuständen, darf trotz aller Kritik nicht unterschätzt werden. Moderne Rheometer mit luftgelagerten Messstempeln sind sehr sensibel und können Veränderungen im Material zeitlich sehr genau detektieren. Die Qualität der Ergebnisse hängt jedoch stark von den gewählten Randbedingungen und Messparametern ab. Werden sie konstant gewählt, kann die Rheometrie im direkten Vergleich zwischen unterschiedlichen Messtemperaturen oder -Temperaturprofilen aufschlussreiche Ergebnisse über die Zustandsänderung eines Materials liefern – daher kommt die Rheometrie hier zum Einsatz.

In [BKH16] beschreiben die Verfasser den Effekt der „verfrühten Vitrifizierung“ („premature Vitrifization“). Damit ist gemeint, dass Vitrifizierung bei niedrigen Umsätzen $\alpha < 0,7$ eintritt. Wenn bei diesen geringen Umsätzen die Proben temperatur über die Vitrifizierungstemperatur ($T_{Probe} > T_{Vit}$) steigt, ist die Verglasung teilreversibel und das Material liegt dann wieder in einer weichen Phase vor und weitere Vernetzung findet bei erhöhter Molekülbeweglichkeit statt. Im Gegensatz zum Glasübergang bei einer Aufheizung bezieht sich der Begriff der Vitrifizierung hier also auf die Verglasung beim Abkühlen der Probe aus ihrem aufgeweichten Bereich. Abb. 2.6 zeigt die Vitrifizierung von RIMR135

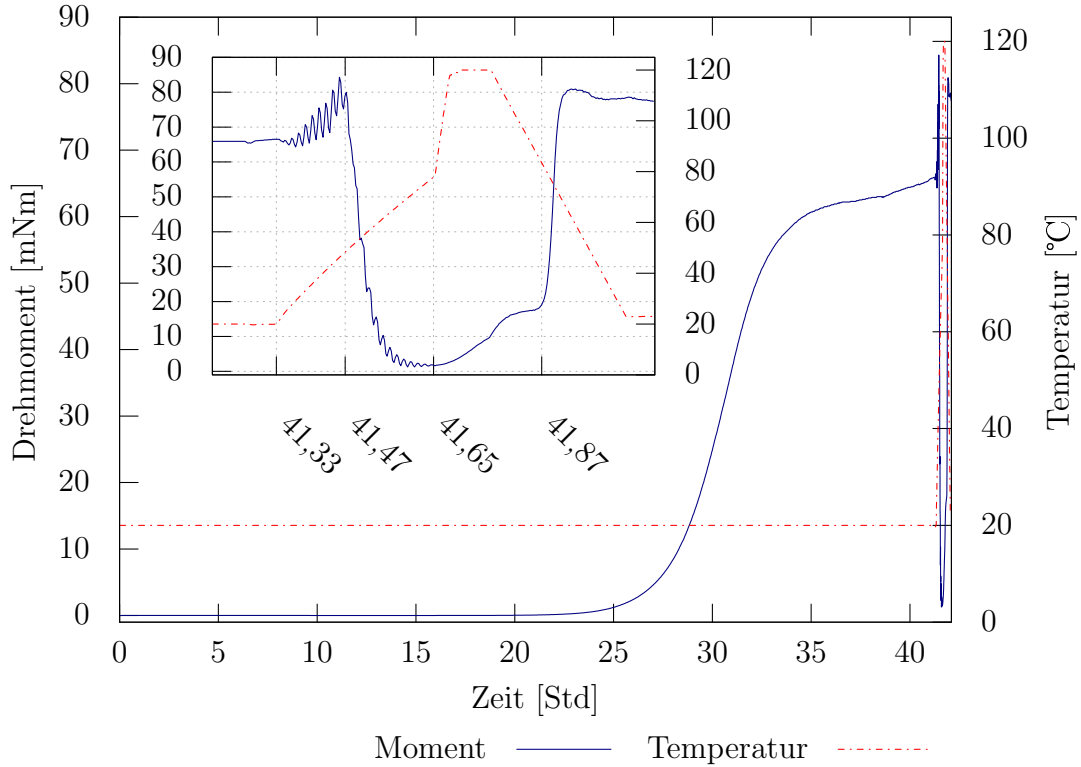


Abb. 2.6.: Vitrifizierung bei geringem Umsatz und Raumtemperatur

mit RIMH137 bei Raumtemperatur und geringem Umsatz: $\alpha_{vit} \approx 0,63$. Das Material verglast also bei Raumtemperatur im Bereich zwischen 25 und 35 Stunden, zu erkennen an der Zunahme des Drehmomentes der oszillierenden Rheometrie-Messung in diesem Zeitbereich. Gestattet die Prozessführung das Eintreten der Vitrifizierung bei Temperaturen, die Vollaushärtung, also $\alpha \geq 0,96$, zulassen, würde sie etwa bei $\alpha_{vit} \approx 0,92$ einsetzen. Temperaturen, die Vollaushärtung gestatten, können für dieses Material erfahrungsgemäß mit $T_{G,pot} - 20K \leq T \leq T_{G,pot}$ abgeschätzt werden. In diesem Temperaturbereich findet auch eine Gelierung statt, für die Messungen ergeben haben $\alpha_{Gel} \approx 0,7$.

Diejenige Vitrifizierung, die bei niedrigem Umsatz eintritt, ist durch schnelle Temperaturerhöhung teilweise reversibel: die kleine Grafik in Abb. 2.6 zeigt dieses Verhalten, verfügt über denselben Bereich auf der primären und sekundären Ordinate wie die Abb. 2.6 selbst. Lediglich die Abszisse ist verändert, sie zeigt den in der Gesamtansicht wenig übersichtlichen Teil am Ende des Experiments. Ab 41,33 Stunden beginnt eine Heizphase. Dies hat eine Weiterentwicklung der Vernetzung zur Folge, was sich zunächst in einer leichten Zunahme des Drehmomentes niederschlägt. Sobald jedoch die Proben temperatur die Glasübergangstemperatur übersteigt, erweicht das Material stark und infolgedessen nimmt das Drehmoment wieder ab. Inwieweit das Drehmoment zurückgeht, hängt davon ab, wie schnell das Material aufgeheizt wird und dabei seine Glasübergangstemperatur überschreitet und wie schnell es weiter vernetzt. In diesem Fall erkennt man, dass das Moment fast wieder auf den Wert vor der Vitrifizierung bei geringem Umsatz zurückgeht.

Das Eintreten der Vitrifizierung hängt von unterschiedlichen Randbedingungen ab und kann in unterschiedlichen Zuständen auftreten:

- Umsatz $\alpha \leq 1$, die Tempertemperatur T_c ist geringer als die derzeitige Glasübergangstemperatur der Probe $T_{G,Probe}$: Vitrifizierung bei niedrigen Umsätzen im glasartigen, nicht vollständig vernetzten Zustand. $T_c > T_G$ macht die Vitrifizierung teilweise rückgängig und überführt das Material in einen aufgeweichten Zustand. In den Versuchen in dieser Arbeit häufig provoziert (glasartiger Zustand vor Einschalten der externen Heizung).
- Umsatz $\alpha \leq 1$, die Tempertemperatur T_c ist größer als die T_G der Probe $T_{G,robe}$: Vitrifizierung tritt bei Abkühlung ein für diejenige Vitrifizierungstemperatur T_{Vit} , die sich aus dem Temperzyklus ergibt. Üblicher Fall in industriellen Temperzyklen oder in den isothermen Messungen mit den Temperaturen 60 °C, 70 °C und 80 °C in Abb. 2.5

Die Ursache für die in Abb. 2.6 auftretenden Oszillationen des Drehmomentes konnte nicht restlos ermittelt werden, wahrscheinlich handelt es sich jedoch um ein messtechnisches Problem und nicht um eine tatsächliche Materialeigenschaft.

Gelierung und Vitrifizierung in dieser Arbeit

Hier soll aufgrund der diskutierten Vor- und Nachteile der etablierten Auswertemethoden der Gelbereich visuell beurteilt werden. Gelierung beginnt, sobald sich das Drehmoment M signifikant beginnt von der Basislinie abzuheben und ist abgeschlossen, wenn es sein Plateau erreicht, wie z. B. in Abb. 2.5 zu erkennen.

Einzig für die rechnerische Abschätzung eines Schwindungswertes in Abschnitt 3.2 kommt die Bestimmung des Gelpunktes durch den Schnittpunkt der G' - mit der G'' -Kurve zum Einsatz, die Vitrifizierung wird durch das Maximum von G'' interpretiert.

Vitrifizierung kann auch bei niedrigem Umsatz auftreten, beispielsweise bei $\alpha < 0,6$. Diese Art der Vitrifizierung ist in der Literatur wenig dokumentiert [Dea+00; BKH16]. Wenn Vitrifizierung bei niedrigen Umsätzen auftritt und nicht durch Wärmezufuhr ($T_{Probe} > T_G$) wieder rückgängig gemacht wird, nimmt der diffusionsdominierte Teil gegenüber dem chemisch dominierten Teil der Reaktion zu. Dieser Effekt kann zu einem messbaren Rückgang des Umsatzes bei Reaktionsende sorgen und führt so möglicherweise zu falschen Schlüssen. Manche Autoren wie beispielsweise [CMFGF10] nutzen anstelle der Glasübergangstemperaturen den Speichermodul zur Ermittlung eines Umsatzes, den sie β nennen

$$\beta = \frac{G'_t - G'_0}{G'_\infty - G'_0}. \quad (2.2)$$

Ungeklärt bleibt in [CMFGF10], ob sich Gl. (2.2) auch einsetzen lässt, wenn die rheologische Untersuchung nicht isotherm erfolgt ist. In solchen Fällen existiert für den Speichermodul G' ein Maximum und es stellt sich dann die Frage, ob für G'_∞ der Wert aus diesem Maximum eingesetzt wird, der Plateauwert des Speichermoduls oder G' für Raumtemperatur. Bei diesem Verfahren ist je nach eingesetztem Wert für G'_∞ $\beta > 1$ möglich, aber aus physikalischen Gründen nicht sinnvoll. Zudem muss der Anwender sicherstellen, dass die gewählte Temperatur zu maximal möglichem Umsatz führt: β lässt sich gem. Gl. (2.2)

auch dann zu 1 berechnen, wenn zwar das Plateau von G' erreicht, das Material aber noch nicht vollständig vernetzt ist. Wegen der offenen Fragen kommt dieses Verfahren hier nicht zum Einsatz.

2.2.3. Begriffsdefinitionen

Der Begriff „Formulierung“ oder „chemische Formulierung“ hat sich in der chemischen Industrie verbreitet und steht für die chemische Zusammensetzung eines Produktes, meist aus kommerziell erhältlichen Rohstoffen. Ein Synonym ist der Begriff Rezeptur. Dementsprechend beschreibt der Begriff „Formulierungsarbeit“ die Entwicklung einer Formulierung.

„Aushärtung“ bedeutet, dass aus zwei flüssigen, kompatiblen Medien ein Feststoff entsteht. Synonyme: Vernetzung, Umsatz. Idealerweise kommt es zu einer „Vollvernetzung“, also zu einer Abreaktion aller reaktiven Moleküle. Dies setzt das stöchiometrische Mischungsverhältnis von Harz und Härter voraus, bei dem jeder reaktiven Gruppe auf der Harzseite eine reaktive Gruppe auf der Härterseite zur Reaktion zur Verfügung steht. Auf diese Weise entstehen immer länger werdende Ketten, die auch dreidimensional verbunden sind. Dieser Vorgang nennt sich Polyaddition.

„Temperung“ beschreibt die Temperaturbehandlung eines Materials in Höhe der Temperatur und Dauer beziehungsweise Temperaturraten.

Mit „Epoxi“ ist hier nicht nur die Harzkomponente gemeint, sondern die Mischung aus Harz- und Härterkomponente. Damit ist noch keine Aussage über den Aggregatzustand getroffen, das Material kann flüssig oder fest vorliegen.

„Makroskopische Schwindung“ soll sich auf die Schwindung im Bereich der Messstelle beziehen. Die „mikroskopische Schwindung“ ist die Schwindung beispielsweise um einen Füllstoffpartikel. Sie kann im Gegensatz zur makroskopischen Schwindung mit der hier entwickelten Methode nicht explizit gemessen werden, es werden jedoch Überlegungen dazu angestellt, wie sie sich verhält.

„Warmformbeständigkeitstemperatur“ bezeichnet diejenige Temperatur, oberhalb der das Material erweicht. Ergebnisse aus DSC, TMA oder DMA bezeichnen diese Temperatur üblicherweise als T_G , wobei sich die Zahlenwerte für ein Material und unterschiedliche Messgeräte unterscheiden.

Zur Nomenklatur der Experimente: die Proben tragen eine vierstellige Nummer wie beispielsweise 1625, deren letzte beiden Ziffern die Nummer des Experiments bezeichnen. In einem Experiment können bis zu vier Proben betrachtet werden, sie sind dann von eins bis vier durchnummeriert, wie beispielsweise 1625-2. Die eindeutige Kennzeichnung der Proben ermöglicht die Zuordnung der T_G nach Versuchsende in Tab. A.1 im Abschnitt A.2 auf Seite 151.

2.3. Moleküle und Reaktionen

Epoxide zeigen während ihrer Vernetzung eine Volumenabnahme, die Schwindung. Bevor der Abschnitt 2.3.4 genauer auf die Schwindung eingeht, werden zunächst die Reaktionspartner Harz und Härter sowie deren Vernetzung erläutert.

2.3.1. Epoxidharze

Die in der Windindustrie am häufigsten synthetisierten und verwendeten Harze sind Diglycidyl Ether von Bisphenol A (DGEBA), siehe Abb. 2.7 und Diglycidyl Ether von

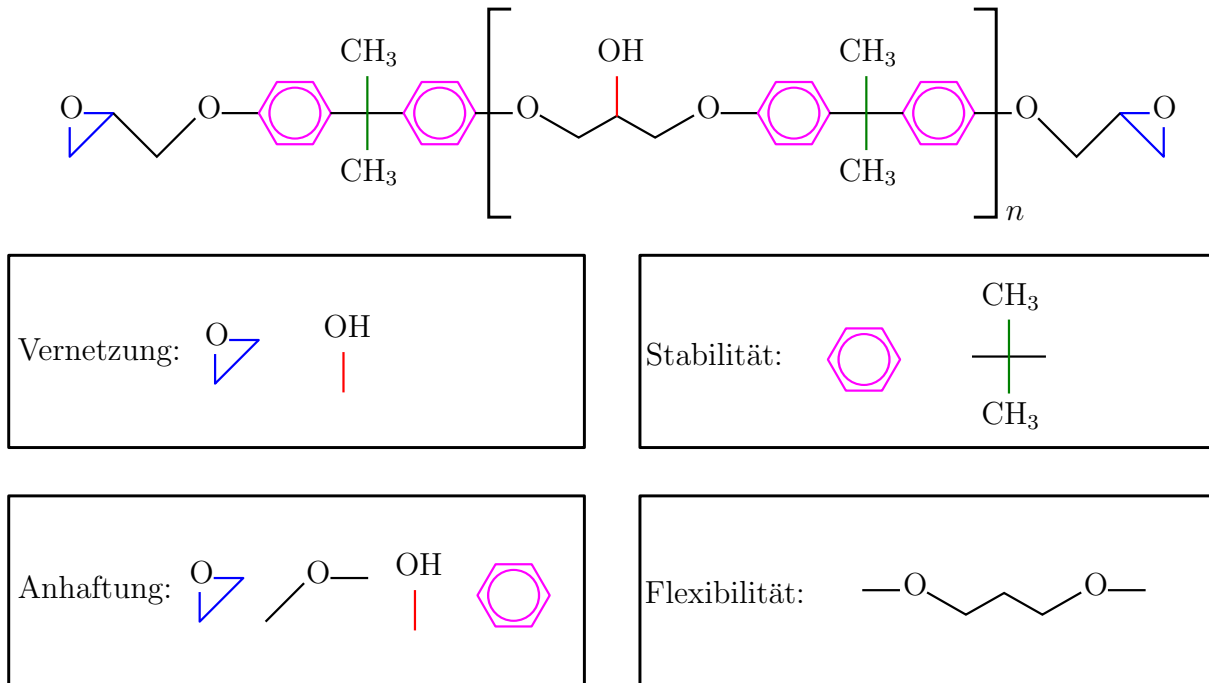


Abb. 2.7.: DGEBA nach [Pet06]

Bisphenol F (DGEBF), siehe Abb 2.8. Diese Moleküle sind von Paul Schlack (Patentanmeldung 1934, -Erteilung 1939) in Deutschland und Pierre Castan (Patentanmeldung 1938, -Erteilung 1939) in der Schweiz entwickelt worden. Später hat die Ciba-Geigy Ltd. die Patente Castans gekauft und die Moleküle kommerzialisiert [Pet06], während die Arbeiten Paul Schlacks als kriegswichtig eingestuft wurden und daher der Geheimhaltung unterlagen – so kam es zur doppelten Patenterteilung.

Die Bezeichnungen DGEBA und DGEBF deuten an, dass die Moleküle aus einer Reaktion von Bisphenol A und und Epichlorhydrin (ECH) bzw. Bisphenol F mit Formaldehyd und Phenol gewonnen werden. Die Reaktion wird unter ECH-Überschuss durchgeführt, um zu gewährleisten, dass die Moleküle Epoxidgruppen an ihren Enden tragen. Durch Variation des ECH-Überschusses von 10 bis 20 Mol ECH pro Mol BPA nach [Pet06], lässt sich die Anzahl n der Basiseinheiten des Endproduktes steuern. Für stark niedermolare Epoxide ist allerdings noch eine nachgelagerte Destillation notwendig. Die Anzahl n der sich wiederholenden Gruppen einer Molekülkette hat großen Einfluss auf die Viskosität des Materials: steigt die Anzahl n der sich wiederholenden Gruppen, nimmt die Viskosität zu.

DGEBF hat gegenüber DGEBA eine niedrigere Viskosität und niedrigere T_G bei gleichen n und findet daher häufig Anwendung bei der Verdünnung von z. B. DGEBA. Auch können andere Eigenschaften durch chemische Formulierungsarbeit gezielt beeinflusst werden.

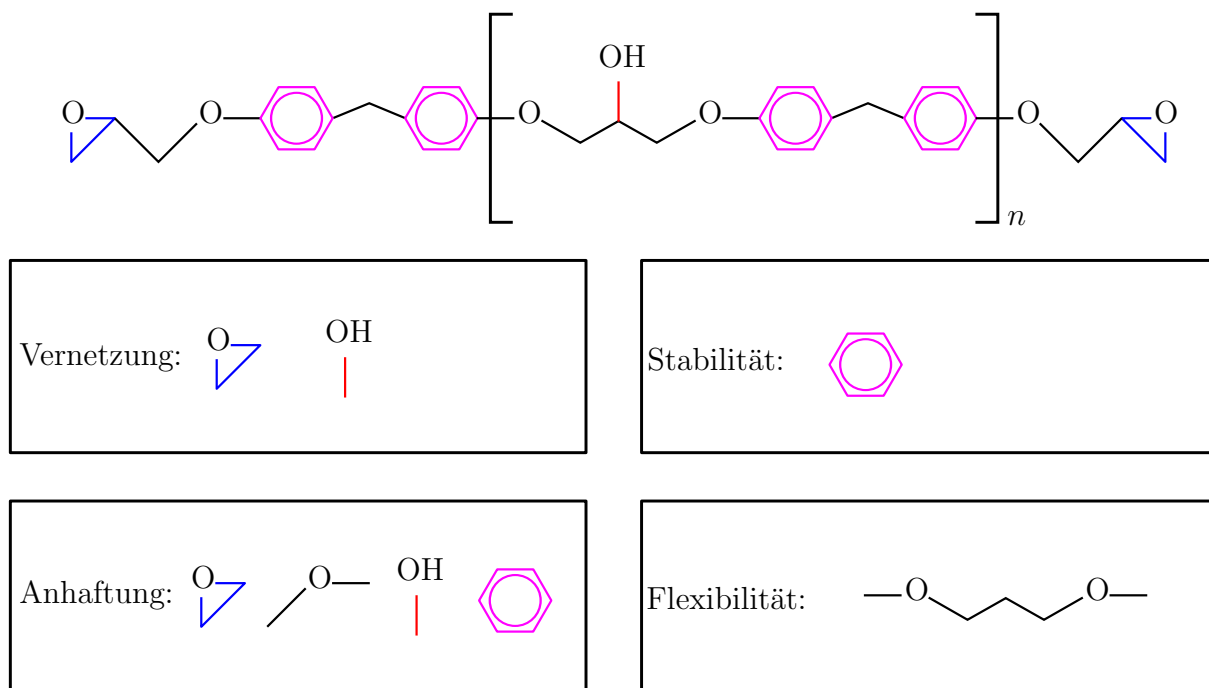


Abb. 2.8.: DGEBA nach [Bos15]

Üblicherweise verfügen kommerziell erhältliche Epoxidharze über relativ wenige Molekülgruppen (niedermolare Komponenten) mit $0 < n \leq 4$, obwohl $n_{\max} = 20$ auch im kommerziellen Bereich möglich wäre [Pet06]. Die meisten Epoxi-Qualitäten enthalten ein Gemisch mehrerer Moleküle ähnlichen Molekulgewichts. Daher kann n für ein kommerzielles Produkt nicht genau angegeben werden, es handelt sich beim angegebenen Wert meistens um einen Durchschnittswert.

Feste, höhermolekulare Harze finden oft in der Formulierung von Klebstoffen Anwendung, die als Feststoffe appliziert werden (Film, Pulver). Außerdem verfügen sie über ein größeres n und damit über eine erhöhte Anzahl reaktiver Gruppen entlang der Molekülkette. Aufgrunddessen bieten sie eine höhere Zähigkeit, Flexibilität und Anhaftung als niedermolare Qualitäten. Zudem lassen sie alternative Härtungsmechanismen wie Homopolymerisation zu, bei der Harzmoleküle untereinander polymerisieren.

Extrem hochmolekulare Harze mit $n = 100$ sind ebenfalls erhältlich und bekannt unter dem Namen „Phenoxy“. Sie finden beispielsweise Einsatz als Flexibilisatoren in EP-Harzformulierungen [Pet06].

2.3.2. Härter

Formulierten Epoxidharzsystemen liegt bei klassischer Vernetzung in der Regel ein stöchiometrisches Mischungsverhältnis mit einem geeigneten Härter zugrunde, bei dem einem bestimmten Anteil Harz ein bestimmter Anteil des entsprechenden Härters zugegeben wird, um prinzipiell alle zur Verfügung stehenden reaktiven Gruppen zur Reaktion zu bringen. Zu den weiteren Verarbeitungshinweisen gehören auch noch Angaben zum Vermischen beider Komponenten (Harz und Härter) sowie zur Prozessführung der Aushärtung, z. B. wie in [Hex14b]. Allerdings liefert ein Polymer aus stöchiometrisch

gemischten Komponenten nicht in allen Fällen optimale Eigenschaften. So kann beispielsweise eine Härterüberdosierung sinnvoll sein, wenn sich z. B. durch Messungen der Glasübergangstemperatur herausstellt, dass die Eigenschaften einer stöchiometrischen Mischung hinter den Erwartungen aus Erfahrungswerten zurückbleiben. In solchen Fällen haben mit zunehmender Vernetzung und damit zunehmender Immobilität der Moleküle manche Amingruppen keine Epoxidgruppe mehr gefunden [Pet06]. Die Abb. 2.9 zeigt

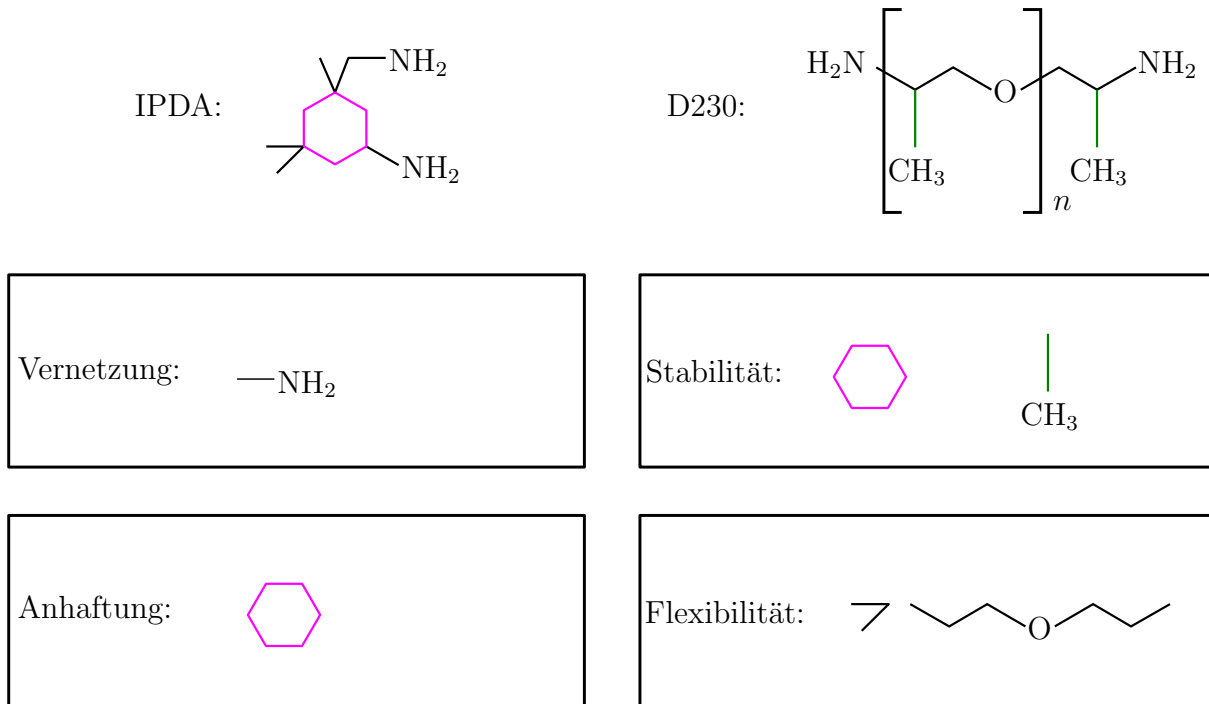


Abb. 2.9.: Zwei gebräuchliche primäre aliphatische aminische Härtermoleküle: Isophorondiamin (links) und Jeffamin D230 (rechts). Aus [Hun00; Evo07]

die beiden weit verbreiteten Härtermoleküle Isophorondiamin und D230. Mischungen beider Moleküle ergeben unterschiedliche Eigenschaften. Während Isophorondiamin als eher schneller Härter gilt, vernetzt D230 deutlich langsamer.

Aminische Härter können abhängig von ihrem Molekulargewicht und ihrer Funktionalität (Anzahl reaktiver Gruppen an einem Molekül) einen beträchtlichen Anteil des Gemisches ausmachen. So ist bei dem formulierten Infusionsharz RIMR135 mit dem formulierten Infusionshärter RIMH137 ein gravimetrisches Mischungsverhältnis von 100:30 einzuhalten. Bei Klebharzen kann dieses Verhältnis noch steigen, wie im Fall von BPR135G3 mit BPH137. Für diese Kombination beträgt das Mischungsverhältnis 100:45.

Auch Homopolymerisation ist möglich: dabei reagieren die Epoxidgruppen miteinander. Üblicherweise setzt diese Art von Reaktion erhöhte Temperaturen und/oder die Anwesenheit eines Katalysators wie tertiäre Amine voraus. Der Katalysator nimmt in der Regel nicht an der Vernetzung teil, weshalb das Endprodukt in seinen Eigenschaften vom verwendeten Epoxi und dem eingesetzten Härter abhängt. Da homopolymerisierte Harze in der Regel sehr spröde sind und üblicherweise unter starker Wärmeabgabe (Exothermieentwicklung) aushärten, ist ihre technische Bedeutung in der Windindustrie von untergeordneter Natur.

Es ist möglich, bewusst Mischformen der Aushärtungsmechanismen „Homopolymerisation“ und „aminische Härtung“ zu provozieren. Dann ist das angegebene Mischungsverhältnis nicht mehr als stöchiometrisch zu bezeichnen. Vielmehr muss der (aminische) Härter dann diejenigen Harzmoleküle noch umsetzen, die während der Homopolymerisation nicht vollständig konsumiert wurden. Wenn allerdings mehr Epoxidgruppen durch Homopolymerisation konsumiert wurden als vorgesehen, birgt dieses Verfahren die Gefahr dass nach Ende aller Reaktionen noch zu viele Amingruppen übrig sind. Im anderen Fall, wenn die Aushärtungsreaktion durch die aminische Härtung beginnt, muss garantiert sein, dass alle verbliebenen Epoxidgruppen durch Homopolymerisation vernetzen.

Üblicherweise finden formulierte Härter, also Gemische mehrerer Härterkomponenten, Anwendung, um gezielt die folgenden Eigenschaften des Polymers zu beeinflussen:

- Zeitlicher Ablauf der Härtingsreaktion in Abhängigkeit der Temperatur (Temperatur)
- Potentielle Glasübergangstemperatur T_G
- E-Modul, Bruchdehnung
- Viskosität zu Beginn der Vernetzung

Dabei ist die Regel, dass die gezielte Beeinflussung einer Eigenschaft auch andere Eigenschaften mitbeeinflusst. Dies gilt ganz allgemein für die Formulierungsarbeit und ist nicht auf die Zusammensetzung des Härters begrenzt.

2.3.3. Vernetzung

Die starken chemischen Bindungen bilden sich durch die sogenannte nukleophile Ringöffnungsreaktion, bei der die Epoxidringe durch die Nukleophilen der Härter geöffnet werden. Die Reaktion setzt sofort nach der Mischung von Harz und Härter ein und liefert im Fall der hier betrachteten Materialien eine stark dreidimensional vernetzte Makromolekülstruktur. Je nachdem welches Harz mit welchem Härter gemischt wird, läuft dieser Vorgang unterschiedlich ab. Im Rahmen dieser Arbeit werden Materialien betrachtet, die aus einer bifunktionellen Harzkomponente und einer Härterkomponente bestehen, die oft drei- oder vierfach funktionell ist, Mischungen sind möglich [Ada14]. Die Abbildung 2.10 zeigt schematisch den Vernetzungsverlauf unter Vernachlässigung katalytischer Prozesse.

Auch wenn der Vernetzungsvorgang direkt nach der Mischung von Harz und Härter beginnt, ändern sich charakteristische Eigenschaften wie Viskosität oder Temperaturentwicklung des Gemisches nicht sofort. Je nach eingesetztem Härter kann es zwischen wenigen Minuten bis mehreren Stunden dauern, bis eine Änderung dieser Eigenschaften deutlich wird. Abb. 2.11 zeigt qualitativ den nichtlinearen Verlauf dieser Eigenschaften über der Zeit.

Die Härtingsreaktion der hier betrachteten Materialien ist eng mit ihrer Temperaturentwicklung verknüpft. Bei den aminisch gehärteten Epoxiden für die Herstellung von Rotorblättern beginnt der Infusionsprozess üblicherweise bei Temperaturen zwischen 30 °C und

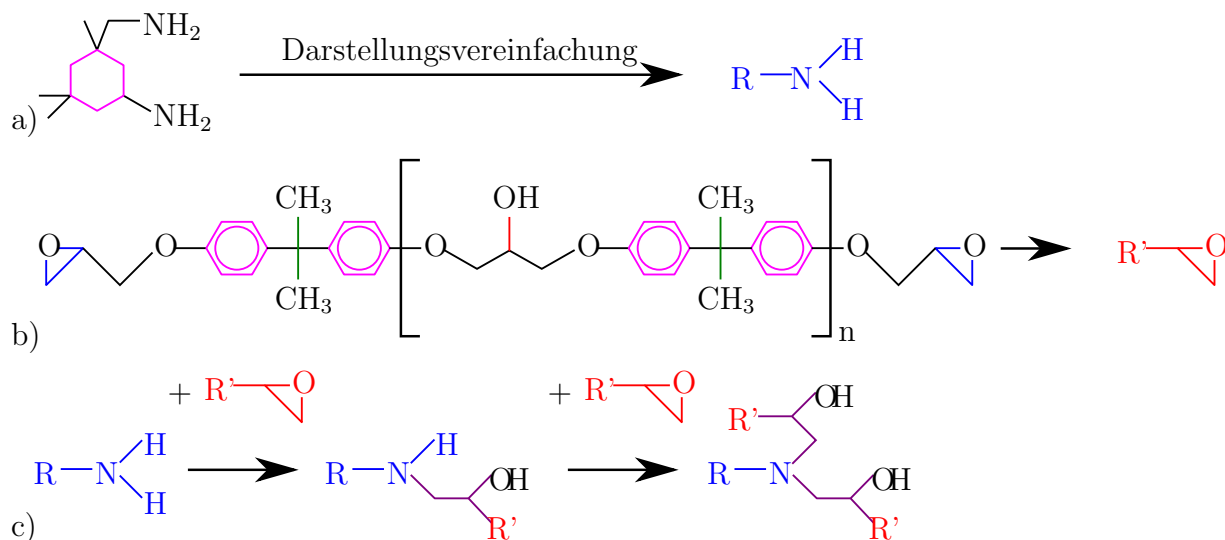


Abb. 2.10.: Übliche Vereinfachung der Darstellung von a) Härter, b) Harz und c) Vernetzungsvorgang unter Vernachlässigung katalytischer Prozesse

40 °C. Mit der Zeit setzt ein Temperaturanstieg ein, dessen maximale Temperatur von vielen Variablen abhängig ist, wie beispielsweise der chemischen Formulierung, Wärmeleitung und Wärmekapazität.

Mit zunehmender Temperatur nimmt auch die Reaktionsgeschwindigkeit zu. Den Zusammenhang zwischen der Zustandsänderung und der Temperatur während der Aushärtung illustriert Abb. A.10 auf Seite 165, das sogenannte Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Diagramm (ZTU-Diagramm, engl. TTT-Diagram: Time Temperature Transition) für vernetzende Polymere nach [EG83]. Es zeigt, welchen Zustand das Harz-Härter-Gemisch für die beiden Variablen Zeit und Temperatur jeweils einnimmt.

Da eine bestimmte Menge Harz immer über die selbe Zahl reaktiver Gruppen verfügt, ist auch die abgegebene Reaktionswärme konstant. Das bedeutet für einen langsamen Härter, dass die maximale Temperatur durch Exothermie unter streng adiabaten Bedingungen gleich hoch ist wie bei einem schnellen Härter, der ja über dieselbe Enthalpie verfügt, jedoch innerhalb kürzerer Zeit reagiert. Die Zusammenhänge aus Reaktionsgeschwindigkeit, Exothermie und Dauer bis zur vollständigen Vernetzung beschreibt die Vokabel „Reaktionskinetik“.

Ausgehärtete bzw. voll vernetzte Epoxidharze sind duroplastische Kunststoffe im klassischen Sinne und verfügen über bestimmte Eigenschaften, die auch von anderen Kunststoffen bekannt sind. Dazu gehört die Tatsache, dass sie über keinen ausgeprägten linearen Bereich verfügen, wenn sie z. B. in einem Spannungs-Dehnungs-Diagramm beurteilt werden. Eine der bekanntesten technischen linearen Annahmen dürften das Hooke'sche Gesetz sein:

$$F = k\Delta L$$

Diese Art von Konstitutivgleichung tritt in der Realität jedoch nur in einigen Spezialfällen auf und ist für die Mehrzahl der Zusammenhänge nur dann anwendbar, wenn die tatsächliche Abweichung des Materialverhaltens von der linearen Annahme bezogen auf die Anwendung vernachlässigbar klein ist. Stattdessen treten häufiger Nichtlinearitäten

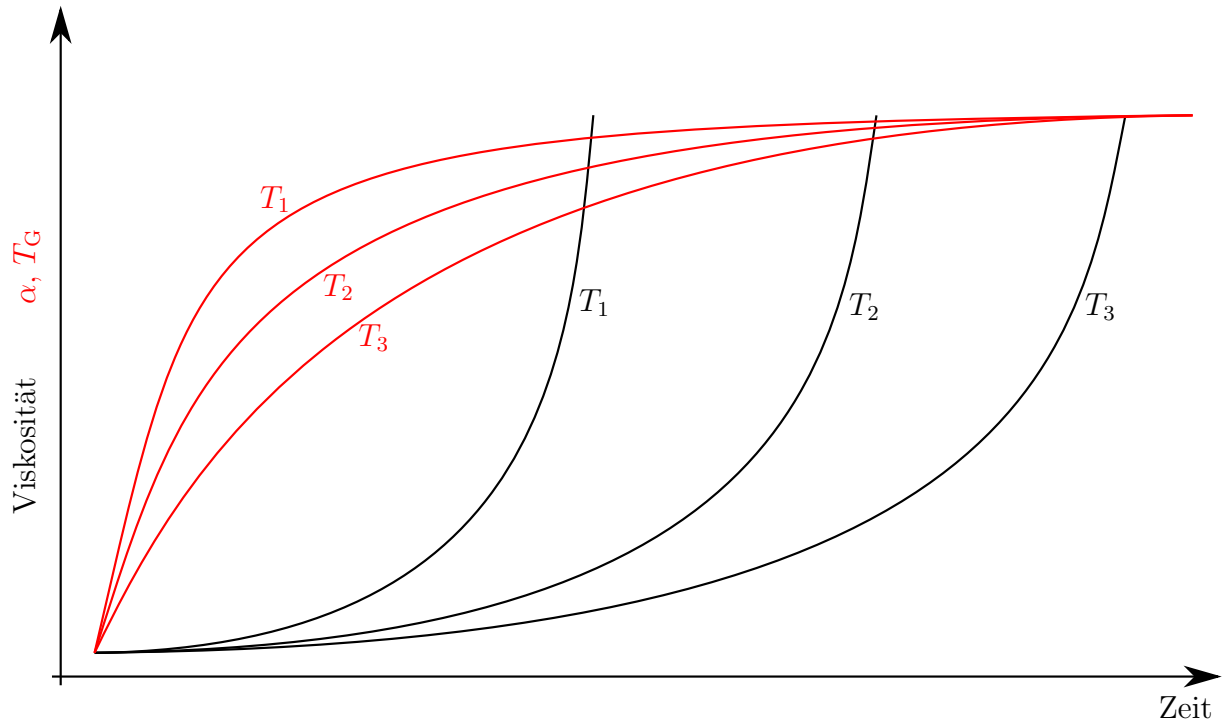


Abb. 2.11.: Qualitativer Verlauf von Vernetzung α , T_G und Viskosität η über der Zeit und in Abhängigkeit von T mit $T_1 > T_2 > T_3$

auf. Bezogen auf die Klassifizierung von Materialien mit Hinblick auf ihre mechanische Untersuchung spricht man dann auch von viskoelastischen Materialien. Sie sind durch einen nichtlinearen bzw. hysteresebehafteten Verlauf der mechanischen Zusammenhänge gekennzeichnet [Har12]. Ein solcher Zusammenhang findet sich auch bei den hier behandelten Epoxidharzen bei Vollvernetzung. Inwieweit sich die Methoden zur Modellierung viskoelastischer Eigenschaften, wie beispielsweise das Kelvin-Voigt-Modell, das Maxwell-Modell oder ihre Kombinationen, für die Bestimmung von Eigenschaften unausgehärteter Matrixsysteme verwenden lassen, ist jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit.

2.3.4. Schwindung

Schwindung kann während der Aushärtung und Abkühlung des Materials interne Spannungen hervorrufen, wenn das Material Zwangsrandbedingungen (z. B. Haftung an Kavität oder Bauteilen) unterliegt. Bei vernetzenden Polymeren gibt es zwei Effekte, die dieses Verhalten dominieren: die polymerphysikalische Schwindung und die Änderung der Geometrie durch die Wärmeausdehnung α_T . In [LN82] schreiben die Autoren:

„Shrinkage occurs while the epoxy/curing-agent system is in a liquid state, while it is in the thermoplastic state, and after it has gelled.“

und in Übereinstimmung mit [ZSP02]:

„The majority of the shrinkage occurs before gelation [...].“

Die zweite Aussage wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit bestätigt und präzisiert. Unabhängig von möglicherweise auftretenden Temperaturdehnungen haben Epoxi-Amin-Abmischungen die Eigenschaft, durch die chemische Vernetzungsreaktion chemisch zu schrumpfen. Damit ist gemeint, dass die Summe der Partialvolumina von Harz V_R und Härter V_H größer ist als das Volumen des ausgehärteten, vollvernetzten Materials V_1 [Ole86]:

$$V_R + V_H > V_1 \quad (2.3)$$

Treten in einer Probe Vernetzungsvorgänge, Temperaturänderung und äußere Verzerrungen auf, stellt sich die Gesamtverzerrungsmatrix $\mathbf{E}_{\text{Gesamt}}$ bei freier Deformation ganz allgemein aus mechanischen, thermischen und chemischen Anteilen dar:

$$\mathbf{E}_{\text{Gesamt}} = \mathbf{E}_M + \alpha_T(\alpha)\Delta T\mathbf{I} + S(\Theta, \alpha)\mathbf{I} \quad (2.4)$$

drückt diesen Zusammenhang aus. Darin sind \mathbf{I} der Einheitstensor, α_T der thermische Ausdehnungskoeffizient und S die volumetrische Schwindung Funktionen des Umsatzes α und der absoluten Temperatur Θ . Für die Bestimmung des thermischen Verzerrungsanteils in Gl. (2.4) muss $\alpha_T(\alpha)$ bekannt sein. Dies ist nicht der Fall, weil sich α_T mit dem Grad der Vernetzung ändert. Es ist jedoch ohne weiteres möglich, α_T für einen bestimmten Umsatz wie beispielsweise für die Vollvernetzung (α_1) zu ermitteln. Für die Ermittlung des Spannungszustandes bei Vollvernetzung, also $\alpha = 1$, muss ein Experiment daher so gestaltet werden, dass die folgenden Voraussetzungen erfüllt sind:

- Gelierung und Vitrifizierung bei Raumtemperatur
- Temperung im Festkörperzustand bis $\alpha = 1$
- Abkühlung auf Raumtemperatur

Wenn bereits Vollvernetzung vorliegt, kann man Gl. (2.4) weiter vereinfachen, indem man $\Delta T = 0$ wählt, wenn also zum Beispiel die Vitrifizierung bei Raumtemperatur eintritt und die Verzerrungen bei derselben Temperatur abgelesen werden. Abschnitt 3.1.3 greift den Ansatz aus Gl. (2.4) auf und kommt unter Annahme der Gültigkeit linearer Elastizität zu einer einfachen Abschätzung der auftretenden internen Spannungen.

Polymerphysikalische Schwindung realer Bauteile

In realen Bauteilen kann Schwindung aus prozessbedingter Wärmeänderung und chemischer Reaktion auftreten. Ein wichtiger Aspekt in dieser Arbeit soll ein Ansatz zu ihrer Minimierung sein. Dazu müssen zunächst beide Effekte beschrieben und erklärt werden. Einerseits müssen die meisten in der Rotorblattindustrie eingesetzten Epoxi-Amin-Mischungen durch die Zufuhr externer Wärme ausgehärtet werden. Andererseits setzt das Harz-Härter-Gemisch durch die chemische Reaktion Wärme frei. Je nach Bauteilgeometrie reicht in manchen Fällen die Wärmeabgabe aus der chemischen Reaktion aus, um das Material bis zur benötigten Aushärtungstemperatur zu erwärmen. Ist dies nicht der Fall, wird die externe Wärmezufuhr eingeschaltet, sobald die Maximaltemperatur aus der chemischen Reaktion vorüber ist. Ein früheres Zuführen externer Wärme treibt

üblicherweise die Maximaltemperatur aus der chemischen Reaktion in Höhen, in denen das Reaktionsharzgemisch oder andere, benachbarte Komponenten Schaden nehmen können. Je höher die Temperatur, desto größer wird auch die Wärmedehnung sein. Wie die Gesamtschwindung auf unterschiedliche Temperaturprofile reagiert, wird im weiteren Verlauf der Arbeit noch diskutiert.

Zudem lässt sich aufgrund der beschriebenen Effekte annehmen, dass die polymerphysikalische Schwindung ortsabhängig ist, weil in einem betrachteten Volumen die Temperatur an unterschiedlichen Orten unterschiedlich hoch sein kann. Damit wird genau genommen auch die T_G und daher der Umsatz α und die Schwindung S an unterschiedlichen Orten unterschiedlich sein. Welche Größe das Volumen bzw. das Verhältnis aus Volumen zu Oberfläche zwecks Wärmeleitung und Wärmeabfuhr haben muss, damit die beschriebenen Effekte eintreten, hängt noch von der Umgebungstemperatur T_0 , der Harz- und Härterfunktionalität f_R und f_H und der Luftfeuchte rF ab, da Wasser beschleunigend auf die Reaktion wirkt, siehe auch [Rei13].

Aufgrund der Komplexität lassen sich Aussagen zur Charakterisierung der Schwindung am leichtesten erstens für definierte, meist kleine Volumina unter isothermen Bedingungen oder zweitens vergleichend für immer gleiche repräsentative Volumina treffen. Während das erste Vorgehen sehr gut reproduzierbare Ergebnisse unter Laborbedingungen liefert, ist es jedoch wenig repräsentativ für reale Geometrien unter realen Prozessbedingungen. Das zweite Vorgehen erlaubt den Vergleich unterschiedlicher Materialien mit Realitätsbezug, wenn das repräsentative Volumen entsprechend gewählt wird.

[Hol01; Wen05] kommen zu dem Ergebnis, dass unter genau beschriebenen und bekannten Randbedingungen sowie isothermer Härtung die chemische Volumengesamtschwindung aminisch gehärteter Epoxidharzsysteme im niedrigen bis mittleren einstelligen Prozentbereich anzusiedeln ist.

Die Autoren von [Naw+13] vergleichen unterschiedliche Methoden zur Messung polymerphysikalischer Schwindung und führen für ähnliche Messverfahren wie [Hol01; Wen05] ähnliche Ergebnisse auf. Sie kommen in ihrer vergleichenden Studie zum Ergebnis, dass die Verwendung von DMS für die Ermittlung von Schwindung von Epoxidharzmatrixwerkstoffen grundsätzlich geeignet ist, auch wenn sie von einer Beeinflussung der Messgröße durch das Vorhandensein eines Fremdkörpers (DMS) ausgehen, der ihrer Ansicht nach allerdings vernachlässigbar ist – eine Einschätzung, die der Verfasser der vorliegenden Arbeit teilt, wie Abschnitt 3.3 noch diskutiert. Für sie stellt die größte Herausforderung die Bereinigung des Messergebnisses von der thermischen Ausdehnung bei nichtisothermer Härtung dar. Die aussagekräftigsten Ergebnisse werden hier nach der Abkühlung bei Raumtemperatur abgelesen, wenn also gilt $\Delta T = 0$, so dass dieser Aspekt in der vorliegenden Arbeit im weiteren vernachlässigbar ist.

Im Unterschied zu den oben genannten Arbeiten, die aufgrund kleiner Proben keine nennenswerte Exothermie berücksichtigen, soll in dieser Arbeit die Exothermie ausdrücklich provoziert, variiert und in die Ergebnisse einbezogen werden. Auch die Superposition polymerphysikalischer Schwindung mit Wärmeausdehnung ist explizit erwünscht und wird hier gekoppelt verfolgt. Eine Trennung beider Effekte wird allerdings angestrebt.

2.3.5. Schwindung in der Literatur

Untersuchungen zur volumetrischen Schwindung vernetzender Epoxidharze sind in der Literatur gut dokumentiert, z. B. in [LN82; Ehr99; Hol01; Blu02; Wen05; Hos10; Naw+13; Yag13; Hüt15; Exn+16; Lei+18a; Lei+18b]. Die Autoren kommen zu konsistenten Ergebnissen bezüglich der Quantifizierung und dem zeitlichen Verlauf der volumetrischen Schwindung.

Der Autor von [Kia00] schlägt einen phänomenologischen Ansatz zur Beschreibung der Volumenschwindung für ein ungesättigtes Polyesterharzsystem (UP-System) vor. Er wählt eine kontinuierliche Funktion mit sechs Parametern, die sich aus gemessenen Daten mit anschließender rechnergestützter Interpolation gewinnen lassen.

Derselbe Autor hat die Verwendung einer DMS-Rosette untersucht, bei der zwei DMS in einem Winkel von 90° zueinander angeordnet sind. Aus einer 3mm dicken, bereits angehärteten Platte der von ihm gewählten Harz-Härter-Mischung hat er eine runde Scheibe mit einem Durchmesser von 40 mm präpariert und darauf die DMS appliziert. Dadurch konnten die DMS eine Schwindung nach Vitrifizierung messen. Der Autor lässt den Umsatz zum Zeitpunkt der DMS-Applikation offen, wodurch die absolute Quantifizierung der Schwindung mit dieser Methode jedoch unmöglich wird. Nach einer Nullpunktverschiebung des Durchschnittswertes aus beiden DMS-Signalen erhält der Autor nach der Interpolation der Messdaten Ergebnisse, die er als Eingangsdaten für numerische FE-Methoden zur Modellierung interner Spannungen mit einem viskoelastischen Modell verwendet. Wie [Wen05] kommt der Autor auf maximale Vergleichsspannungen nach van Mises von 4 MPa aufgrund der Vernetzungsschwindung.

Die Autoren von [Ant+06] haben die polymerphysikalische Vernetzungsschwindung eines aminisch gehärteten Epoxidharzes in einer Aluminium- und einer Stahlkavität mit einem Fiber-Bragg Grating untersucht. Mit numerischen Methoden und einem eigens entwickelten Modell errechnen sie unter Temperatureinfluss aus den so gemessenen Dehnungen eindimensionale Spannungen entlang des Fiber-Bragg Gratings von max. -70 MPa.

In [Sak+91] untersuchen die Autoren die Bedeutung polymerphysikalischer Schwindung für Patienten, deren Zahnfüllungen aus lichterhärtenden Polymeren besteht. Sie dokumentieren Spannungen im Zahn und die Entstehung von Lücken an der Trennfläche zwischen Zahn und Polymer sowie Risse, die in der Füllung entstehen und sich durch zyklische Belastung in den Zahn fortsetzen können. Sie untersuchen die Schwindung nach Gelierung des Polymers ebenfalls mit DMS und kommen zu der Erkenntnis, dass DMS prinzipiell gut geeignet sind um die auftretenden Effekte zu beobachten. Aufgrund ihrer Überzeugung, dass DMS ein geeignetes Mittel zur Beobachtung der Schwindung darstellen, setzen die Autoren ihre Arbeit in [SVD97] fort, indem sie eine biaxiale Dehnungsmessung einsetzen. Die Autoren sind jedoch nicht an einer Richtungsabhängigkeit der Schwindung interessiert, sondern bilden aus beiden Messgittern der DMS-Rosette den Mittelwert. Die DMS sind in ihren Versuchen lediglich auf einer Seite der Probe aufgebracht. Wie sie dafür sorgen, dass der DMS eben bleibt, lassen die Autoren offen, ebenso die Begründung für die Bildung des Mittelwertes aus zwei Messsignalen, zwischen denen durch die Gestaltung der DMS-Rosette ein rechter Winkel vorliegt.

[ZSP02; Flo53] zeigen, dass bestimmte Ereignisse wie beispielsweise die Gelierung bei nahezu konstantem Umsatz eintreten (z. B. $\alpha_{\text{Gel}} = 60\%$), unabhängig von der Temperaturbehandlung der Probe. Einschränkungen bezüglich dieser Konstanz können sich jedoch

ergeben, wenn die Tempertemperatur oberhalb der $T_{G,\infty}$ oder unterhalb von $T_{G,\infty} - 20$ K gewählt wurde.

In [YNS01] untersuchen die Autoren den Einfluss unterschiedlicher Temperungen auf die Schwindung nach Gelierung ähnlicher Materialien wie [Sak+91] mit dem Ziel, einen Temperzyklus zu finden, der in möglichst geringer Schwindung resultiert. Die Unterschiede der einzelnen Materialien sind jedoch größer als die Unterschiede, die verschiedene Temperzyklen auf ein Material haben. So konnten die Autoren keinen signifikanten Einfluss der Temperzyklen auf die Schwindung erkennen.

[Hol01] hat das zeitabhängige Schwindungsverhalten anhydridisch gehärteter Epoxide untersucht. Er positioniert dazu eine Photodiode gegenüber einer Beleuchtungseinheit und dazwischen die Kavität in der sich die Reaktionsharzmasse befindet. Ändert sich der Füllstand der Kavität, zeigt die Photodiode diese Änderung an. Da sich die optischen Eigenschaften der Reaktionsharzmasse ändern, sind die ersten Versuche des Autors mit einer großen Ungenauigkeit versehen. Zur Verbesserung der Ergebnisse führt er über der Reaktionsharzmasse noch eine Schicht Silikonöl ein und kann dadurch die Genauigkeit der Methode verbessern. Tatsächlich misst die Einheit also die Pegelstandsänderung des Silikonöls. Für das betrachtete System bestimmt der Autor mit der verbesserten Methode eine volumetrische Schwindung von $S_{\text{chemisch}} \approx 5,5\%$ über die gesamte Reaktion bei isothermer Härtung bei 80°C . Auch ein vollständig von Silikonöl umgebener, mit Reaktionsharzgemisch gefüllter Silikonbeutel ist untersucht worden. Die beiden letztgenannten Methoden zeigen konsistente Ergebnisse.

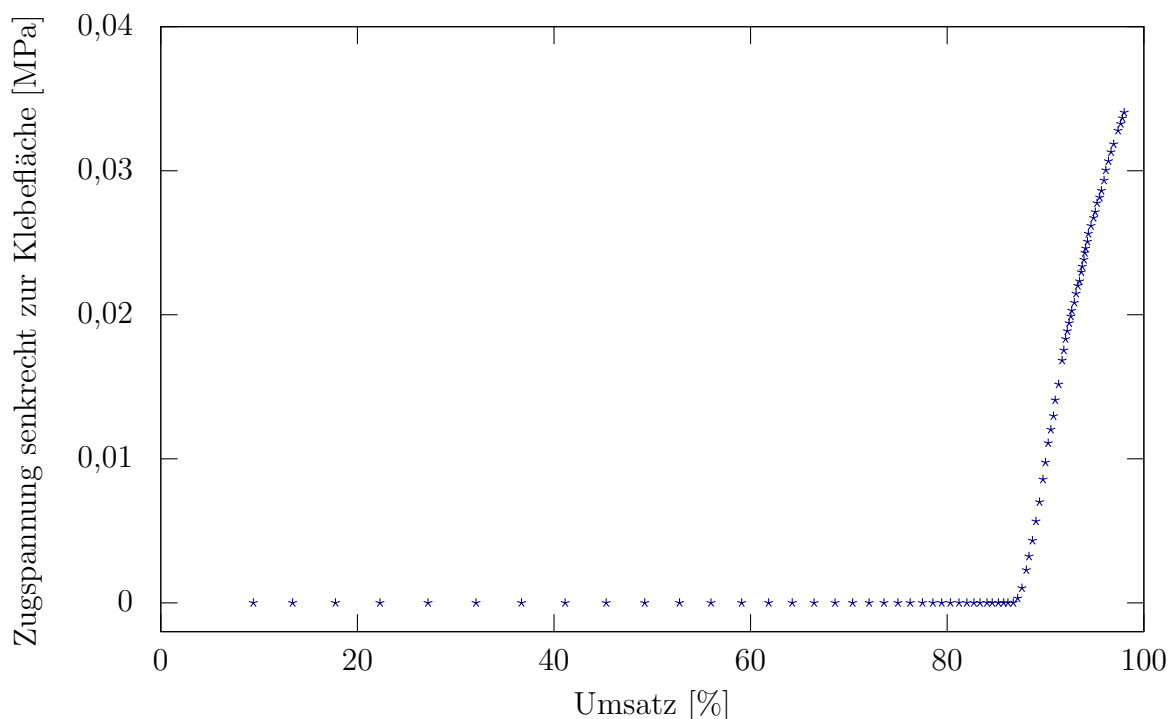


Abb. 2.12.: Aufbau interner Spannungen über dem Umsatz. Diagramm aus [SG14], S. 3

In [SG14] haben sich die Autoren mit der Entstehung interner Spannungen durch Schwindung befasst und für ihre Messung einen Messaufbau entwickelt, die Ergebnisse dokumentiert Abb. 2.12. Ein eigens entwickeltes Spannungsdilatometer wird an einen Metallblock angeschlossen, der ein verschiebliches Loslager darstellt. Ihm gegenüber ist ein zweiter Metallblock als Festlager installiert. Zwischen beiden Metallblöcken wird auf einer Fläche von etwa 20 mm^2 die Reaktionsharzmasse eingebracht. Mit diesem Aufbau erwarten die Autoren, die Kraft aufzunehmen, die sich aus der Schwindung nach Vitrifizierung ergibt. Sie geben jedoch eine „Spannung senkrecht zu den verklebten Flächen“ an, siehe Abb. 2.12. Sehr deutlich lässt sich aus dem Diagramm der Beginn der Kraftübertragung ab einem Umsatz von $\alpha \approx 0,87$ erkennen.

In [Kra+15] beschreiben die Autoren die Verfolgung der Deformation während der Aushärtungsreaktion an vorgehärteten ($\alpha = 0,66$) Epoxidharzen (Prepreg-System) durch digitale Bildkorrelation bei Temperaturen von $T \geq 120 \text{ °C}$. Sie können zeigen, dass die Deformation, die aus der chemischen Reaktion resultiert, in x - und y -Richtung bei ihrer rechteckigen Probengeometrie etwa gleich groß ist. Die Autoren erhalten in ihren Versuchen eine eindimensionale Schwindung s_{chemisch} aus der chemischen Reaktion von $s_{\text{chemisch}} = 0,62 \text{ \%}$.

In [HON09] untersuchen die Autoren die Entwicklung von Schwindung mit Hilfe longitudinaler Ultraschallwellen und der Laufzeitenänderung in einem Gefäß mit genau bekannter Geometrie, das sie mit einer Reaktionsharzmasse und einem Ultraschallkoppler aus Silikonöl mit bekannten akustischen Eigenschaften füllen. Die wichtigsten akustischen Eigenschaften des Mediums sind die temperatur- und frequenzabhängige Schallgeschwindigkeit v_c . Im Deckel des Gefäßes befindet sich die Sende- und Empfangseinheit der Ultraschallwellen, für eine schematische Skizze des Aufbaus siehe Abb. 2.13.

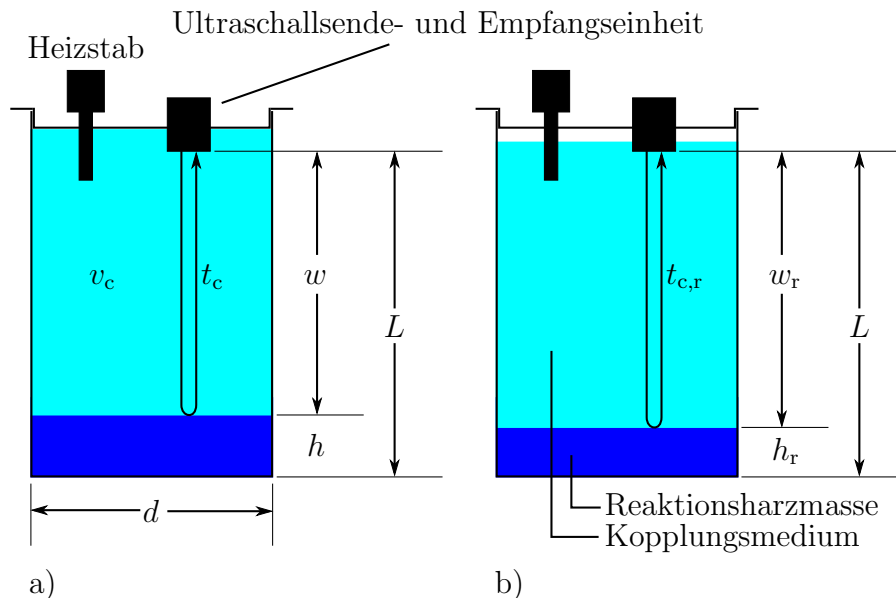


Abb. 2.13.: Schematische Ultraschallmessung. a) Ausgangszustand, b) Laufzeitverlängerung durch Schwindung der Reaktionsharzmasse

Die Empfangseinheit registriert nach Aussenden der Ultraschallwellen drei Echos, die die Autoren mit „erstes Kopplungsmedium/Harz-Grenzflächenecho“, „Harz-Becherboden-Grenzflächenecho“ und „zweites Kopplungsmedium/Harz-Grenzflächenecho“ bezeichnen. Ausgewertet wird für die Schwindungsmessung die Änderung der Laufzeit t_c des ersten Kopplungsmedium/Harz-Grenzflächenechos. Auf diese Weise bleibt die Auswertung unabhängig von den sich ändernden Eigenschaften der Harzmasse (Dichte, Dispersion). Ist die Gefäßgeometrie genau bekannt, lässt sich so die Volumenänderung durch Schwindung kontinuierlich verfolgen: für die Distanzen lässt sich aus Abb. 2.13 ablesen: $w = L - h$. Für die Zeit t_c , die ein Ultraschallsignal braucht um die Strecke $2w$ zurückzulegen, gilt: $t_c = 2 \frac{w}{v_c} = 2 \frac{L-h}{v_c}$. Auflösen nach der gesuchten Größe: $h = L - \frac{t_c v_c}{2}$. Mit dem Durchmesser d des Gefäßes erhält man das relative, zeitabhängige Volumen $V_r(t)$ während des Versuchs: $V_r(t) = \frac{\pi d^2}{4} (L - \frac{t_c v_c}{2})$. Die Schwindung berechnet sich dann zu $S(t) = \frac{V_0 - V_r(t)}{V_0}$. Die Ergebnisse sind in Abb. 2.14 dargestellt. Die Interpolationen sind Anpassungen von Exponentialfunktionen des Typs $y(x) = 1 - e^{-cx}$ mit einer Konstanten c an die Messwerte, die in dieser Arbeit mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate rechnergestützt ermittelt wurden.

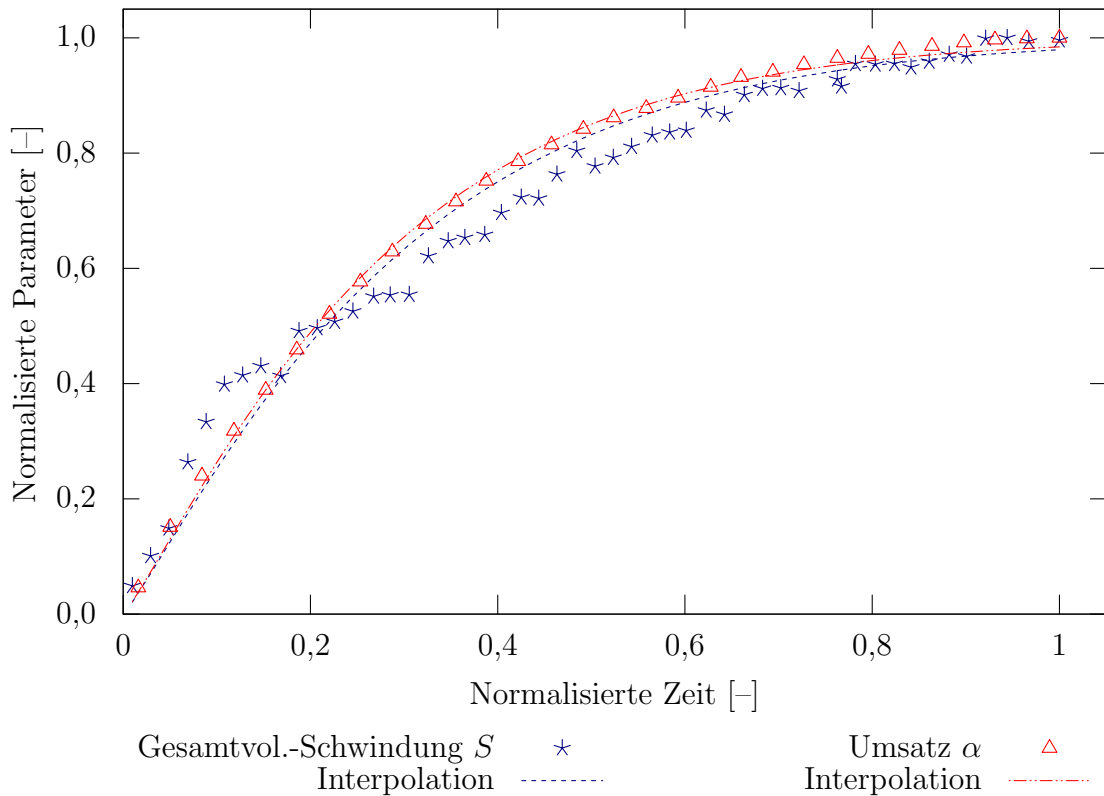


Abb. 2.14.: Schwindungs- und Umsatzentwicklung über Zeit, gemessen mit Ultraschall. Diagramm aus [HON09]

Die Messwerte finden sich so in der Veröffentlichung [HON09], in der keine weitere Angabe zur Normalisierung der Messdaten angegeben ist. Da alle Kurven für $\alpha = 1$ den Wert 1 erreichen, wird vermutet, dass jeder Messwert durch den jeweiligen Messwert bei $\alpha = 1$ geteilt und die Normierung auf diese Weise erreicht wurde.

Plottet man aus diesem Datensatz die Schwindung über dem Umsatz, erhält man Abb. 2.15. Darin ist eine lineare Beziehung zwischen Schwindung und Umsatz zu erkennen.

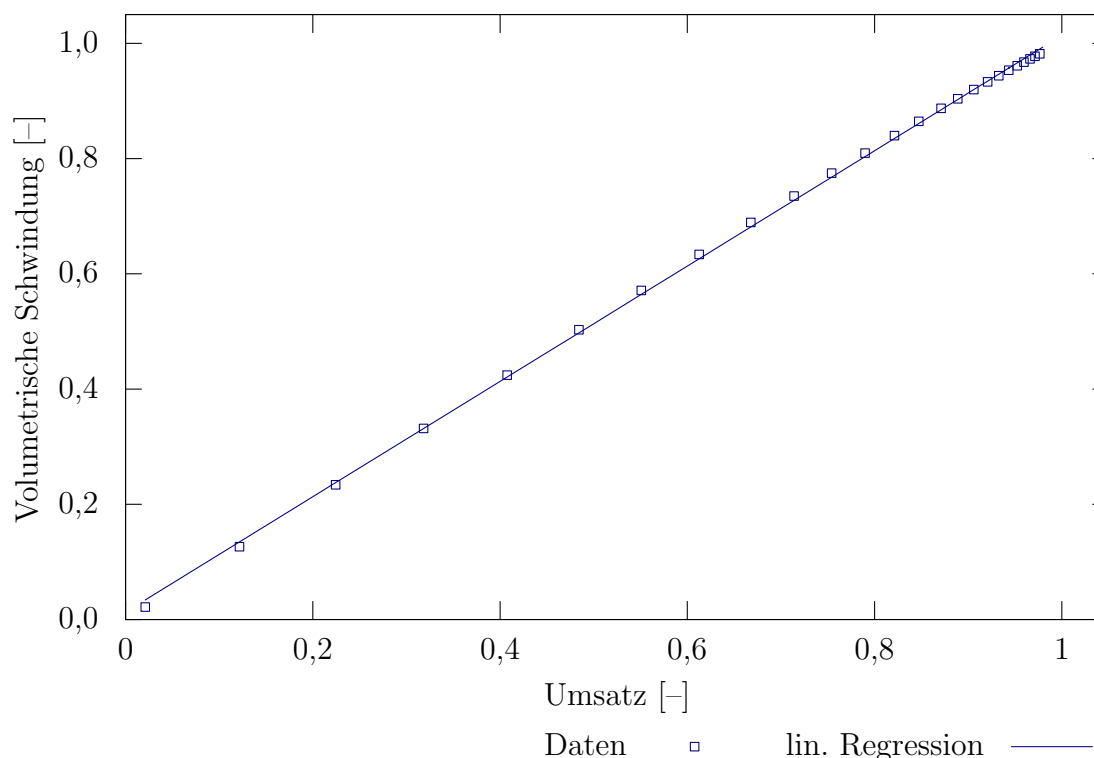


Abb. 2.15.: Schwindung über Umsatz, gemessen mit Ultraschall. Diagramm aus [HON09]

Dieses Ergebnis ist nicht weiter verwunderlich: mit jeder Molekülvernetzung nimmt der Umsatz inkrementell zu, gleiches geschieht mit der volumetrischen Schwindung. Dies gilt sowohl für den chemisch dominierten Teil der Reaktion, als auch für den diffusionsdominierten Teil. Weil die Vernetzung stochastisch, aber dreidimensional verläuft ist das proportionale Verhalten von volumetrischer, dreidimensionaler Schwindung zu Umsatz im gesamten Bereich der Reaktion plausibel. Zu diesem Schluss kommen auch andere Autoren, beispielsweise [Blu02; ZSP02]. Die Voraussetzung für diese lineare Beziehung ist jedoch, dass die Schwindung ungehindert verlaufen kann. Wird sie behindert, können Poren entstehen. Zum Beispiel in [Blu02] wird dieses Phänomen freies Volumen genannt. Es gibt jedoch auch Veröffentlichungen, deren Autoren zu einem anderen Ergebnis kommen, beispielsweise [KH10; HHL06; Li+04]. Dort finden sich bilineare Darstellungen für die Schwindungs-Umsatz-Diagramme, auch bei freier Schwindung. Zumeist vertreten die Autoren die populäre Ansicht, die Schwindung müsse mit Eintritt in die diffusionsdominierte Phase der Reaktion weniger schnell wachsen als in der chemisch dominierten Phase. Die Autoren bleiben jedoch phänomenologisch und liefern keine physikalische Erklärung für bilineares Verhalten. Es sei jedoch noch darauf verwiesen, dass die korrekte Bestimmung des Umsatzes zum Ende der Reaktion, wenn $\alpha \rightarrow 1$ gilt nicht trivial ist. Der Umsatz nähert sich asymptotisch seinem Endwert an, so dass das Ende der Reaktion nicht eindeutig bestimmt werden kann.

Die unterschiedlichen Ergebnisse liefern einerseits den Hinweis, dass die Fragen, ob die Schwindungs-Umsatz-Darstellung linear oder bilinear verläuft und ob das Schwindungszinkrement pro Umsatzinkrement in der flüssigen Phase größer oder kleiner ist als in der Phase, in der die Reaktion diffusionsdominiert ist, keineswegs geklärt sind. Andererseits ist es durchaus möglich, dass diese Eigenschaften materialabhängig sind. In jedem Fall kommt der Bestimmung des Umsatzes zum Ende der Reaktion eine zentrale Bedeutung zu.

Die Autoren von [LL11] entwickeln ein eindimensionales Materialmodell für aushärtende Klebstoffe, das auf n Maxwell-Elementen beruht, die durch ein thermo-chemisches Element kombiniert und umsatzabhängig dargestellt werden. In [Lie+12a] präsentieren die Autoren ein eindimensionales Modell, das die Effekte der Viskoelastizität, der Viskoplastizität und der chemo-thermischen Schwindung unter Berücksichtigung äußerer mechanischer und thermischer Belastung während der Vernetzung auf das Materialverhalten beschreibt. In [Lie+12b] erweitern die Autoren den Ansatz auf drei Dimensionen und bleiben im Bereich kleiner Deformationen mit dem Ziel, plastische Deformationen sowie Änderungen der mechanischen Eigenschaften während der Aushärtung zu beschreiben. Vorteilhaft an diesem Ansatz scheint die Verwendung physikalisch zu erklärender Materialparameter zu sein.

Die Ergebnisse von [HON09; KH10; Li+04; HHL06; Blu02; Yag13] lassen darauf schließen, dass die chemische Schwindung mit der chemischen Reaktion beginnt und auch mit ihr endet: eine hohe Reaktionsrate hat eine hohe Schwindungsrate zur Folge. Hält man sich erneut die Definition der Schwindung vor Augen, kann man sich vorstellen, dass mit jedem Molekül das vernetzt, der Umsatz zu- und das Volumen abnimmt. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird daher die lineare Beziehung zwischen volumetrischer Schwindung und Umsatz nach Abb. 2.15 angenommen.

Geometrieänderung durch Wärmeausdehnungskoeffizienten

Zur polymerphysikalischen Schwindung kommt noch die Geometrieänderung durch Abkühl- und Aufheizvorgänge in Verbindung mit dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_T hinzu. Für vollvernetzte Duroplaste hat α_T seine starke Änderung der Steigung im Bereich des Glasübergangs. Abb. 2.16 zeigt dieses Verhalten für ein stöchiometrisches Gemisch aus RIMR 135 und RIMH 137, das seine Glasübergangstemperatur etwa bei 88 °C hat [Hex14b]. Darin zeigen alle drei Proben für die erste Aufheizung einen linearen Bereich für $-40\text{ °C} < T < 60\text{ °C}$, einen Übergangsbereich für $60\text{ °C} < T < 110\text{ °C}$, in dem auch die Glasübergangstemperatur liegt, sowie einen linearen Bereich für $T > 110\text{ °C}$. Für die zweite Aufheizphase fällt der Übergangsbereich weniger deutlich aus. Daraus lässt sich schließen, dass während der ersten Aufheizphase entweder die Vernetzung noch weiter fortgeschritten ist und Relaxationseffekte stattfanden. Die Werte für die einzelnen Kurven sind Tab. 2.1 zu entnehmen.

Die Geometrieänderung durch Aufheizen und Abkühlen während der Vernetzung tritt auf, wenn sich bei ausreichend großem Volumen und schlechter Wärmeabfuhr die Reaktionsharzmasse durch die Vernetzungsreaktion selbst erwärmt.

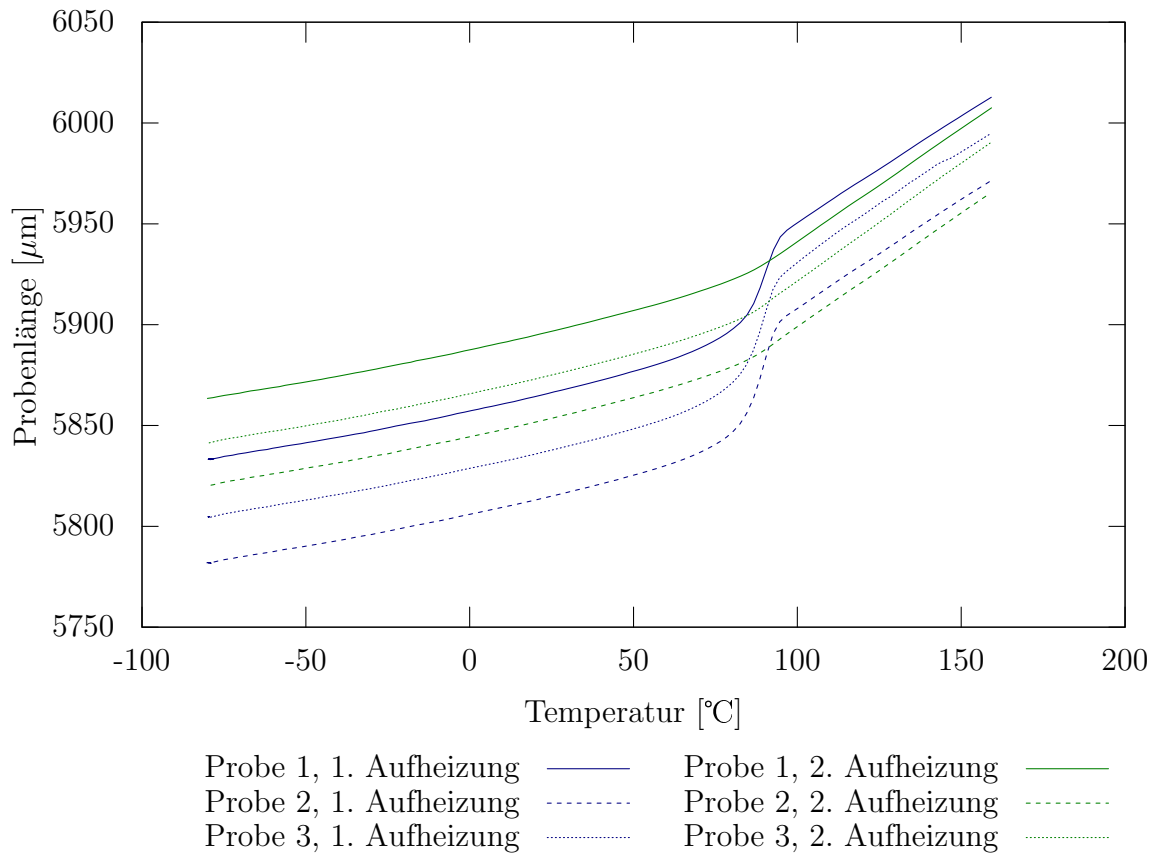


Abb. 2.16.: Wärmeausdehnungskoeffizient von RIMR135 und RIMH137

	α_T 1. Aufheizung		α_T 2. Aufheizung		T_G
	ppm/K		ppm/K		[°C]
	−40 bis 60 °C	110 bis 160 °C	−40 bis 60 °C	110 bis 160 °C	
Probe 1	63,9	177,8	62,9	190,1	82,8
Probe 2	63,9	182,9	63,1	193,0	79,3
Probe 3	64,1	180,6	63,8	199,1	80,2
Mittelwert	64	180	63	194	81

Tab. 2.1.: Wärmeausdehnungskoeffizient des RIM 135

Superposition: Wärmedehnung und Schwindung

Die Kombination thermischer Dehnung mit polymerphysikalischer Vernetzungsschwindung ist auch in [Kra+14; KKP16] untersucht worden. Dort verwenden die Autoren einen Biegebalken, der aus zwei bzw. drei unterschiedlichen Materialien besteht. In [Kra+14] geht es um ein unidirektionales Laminat aus Kohlenstoffaser, auf dessen Oberseite sich

ein Silikonbecken befindet. Dort hinein geben die Autoren die Reaktionsharzmasse und beaufschlagen den Versuchsaufbau mit einem „zufälligen, jedoch dokumentierten“ Temperaturzyklus. Beobachtet wird dann die Balkenbiegung, die aus der Schwindung der im Silikonbecken befindlichen Reaktionsharzmasse resultiert. In [KKP16] stellen die Autoren einen Zusammenhang zwischen dem Verhalten eines weiteren Biegebalkens und der Beobachtung der Gelierung im oszillierenden Rheometer her. Ein ähnliches Vorgehen wird auch in der vorliegenden Arbeit eingesetzt und in Abb. 3.1 und den folgenden Abschnitten näher erläutert.

Allgemein sind die Themen Schwindung und Gelbereich von Epoxidharzverbindungen noch nicht abschließend beschrieben, gibt es dazu doch immer wieder eine Reihe von Veröffentlichungen aus den unterschiedlichen Bereichen der Molekulardynamik (siehe Abschn. 2.4.1 weiter unten), der Kontinuumsmechanik [Yag13; Lan15; Lei+18b] oder fächerübergreifend mit chemisch-rheologischem Hintergrund wie z. B. [Hol01; Blu02; JPF04; Wen05; Kra+14; Bro15; SG14; Sch+15; SG15; Hüt15; KKP16; Bro16]. Diese Arbeit soll einen Beitrag zum Verständnis der auftretenden Effekte liefern.

2.3.6. Beeinflussung der Materialeigenschaften

Neben der bewussten Beeinflussung von Materialeigenschaften während der Formulierungsarbeit kann es zu weiteren, oft unerwünschten Änderungen der verschiedenen Einflüsse durch diverse Effekte kommen.

Mischungsverhältnis

Aus der Abb. 2.10, S. 26 zur Vernetzung lässt sich ableiten, dass es genau ein Mischungsverhältnis von Harz zu Härter gibt, für das jede reaktive Epoxidgruppe mit einer reaktiven Amingruppe ausreagiert ist. Dieses Mischungsverhältnis nennt sich stöchiometrisch. Theoretisch ist für dieses Mischungsverhältnis das Netzwerk zu 100 % vernetzt, was sich auch durch Messung z. B. der T_G nachweisen lässt.

In der Praxis kommt es in der Mehrzahl der Fälle zu einer höheren potentiellen Glasübergangstemperatur, wenn der Härter geringfügig überdosiert wird. Das hängt damit zusammen, dass im Verlauf der Vernetzung die Mobilität der Moleküle abnimmt und weitere Vernetzung nur noch durch Diffusion stattfinden kann. Dieser Effekt lässt sich durch ein Überangebot der im Vergleich mit den Harzmolekülen kleinen Härtermoleküle etwas abschwächen. Das bedeutet gleichzeitig, dass in der Praxis niemals 100 % Vernetzung und niemals die theoretisch mögliche potentielle T_G erreicht werden kann.

Temperung

Die Temperaturhistorie nimmt großen Einfluss auf die mechanischen End Eigenschaften. Werden beispielsweise Harz und Härter gemischt und sofort einer höheren Temperatur ausgesetzt, erhöht sich einerseits die Brown'sche Molekularbewegung, andererseits wird die zum Öffnen der Epoxidgruppen benötigte Energie in Form von Temperatur sofort zur Verfügung gestellt. Das kann zu einem relativ starken exponentiellen exothermen Temperaturanstieg der Reaktionsharzmasse führen, der seine Energie nun gleichzeitig

weiteren Reaktionen zur Verfügung stellt. Im Verlauf der Vernetzung geliert das Harz-Härter-Gemisch und vitrifiziert dann. Nachdem die gesamte Reaktionsenergie verbraucht ist, kühlt es ab und kontrahiert währenddessen. Durch die Wärmedehnung können bei vorliegender Dehnungsbehinderung durch Randbedingungen Spannungen aufgebaut werden, die dazu führen können, dass das Material eine relativ frühe Schädigung zeigt. Abb. 4.19 und Tab. 4.6 ab Seite 124 zeigen den Einfluss der Temperung auf die mechanischen Eigenschaften.

Die Temperung von Epoxi-Aminverbindungen kann die chemisch-physikalischen und die mechanischen Eigenschaften des Materials erheblich beeinflussen. Einerseits nimmt die Temperatur T_0 zum Start der Reaktion erheblichen Einfluss auf die freiwerdende Energie (Exothermie) und damit auf die Maximaltemperatur des Harz-Härter-Gemisches. Andererseits hängen die mechanischen Eigenschaften wie Bruchdehnung und E-Modul vom Vernetzungsgrad, also von der Glasübergangstemperatur und damit von der Temperung ab. Dies gilt sowohl bei inhomogener Vernetzung beispielsweise durch unzureichende Temperung, als auch bei Vollvernetzung unter hoher Wärmeabgabe.

Sollte ein Bauteil eine inhomogene Temperaturverteilung erfahren haben (z. B. durch Exothermie, Konvektion und Wärmestrahlung: im Inneren höhere Temperatur als an den freien Rändern), ist davon auszugehen, dass die Materialeigenschaften ebenso inhomogen verteilt sind. Das bedeutet: es ist unter diesen Bedingungen genau genommen unzulässig, das Material als homogen und isotrop zu bezeichnen. Erst eine ausgeprägte Temperaturbehandlung oberhalb der Glasübergangstemperatur kann im Idealfall dazu führen, dass die Inhomogenität minimiert wird. Diese Effekte werden im vierten Kapitel genauer diskutiert.

Füllgrad, Füllkonzept

Unterschiedliche Ansätze zur Füllung von Epoxidharzgemischen zur Herstellung von Klebstoffen sind bekannt und verfolgen unterschiedliche Ziele [Pet06]. Im Rahmen dieser Arbeit sind Füllstoffe als anorganische Materialien zu verstehen, die zu den flüssigen Vormischungen zugegeben werden. Üblicherweise steigt mit dem Anteil anorganischer Füllstoffe die Viskosität im unausgehärteten Zustand und die Steifigkeit der Duroplaste für $\alpha = 1$. Faserige Füllstoffe können die Steifigkeit und Festigkeit erhöhen, während die Bruchdehnung mit den meisten Füllstoffen abnimmt. Den Zusammenhang zwischen Füllgrad und Volumenschwindung hat [Hol01] bereits untersucht. Die Abbildungen 8.1 und 8.2 in [Hol01] zeigen den Zusammenhang zwischen unterschiedlichen Füllgraden und Gesamtvolumenschwindung. Aufgrund der dort bereits geleisteten Arbeiten wird hier ein Füllstoff in zwei Konzentrationen untersucht, um die Frage des Einflusses der Füllung auf die mikroskopische und makroskopische Schwindung des gefüllten Materials zu diskutieren.

2.4. Materialmodellierung

Bestehende Ansätze zur Modellierung und Vorhersage von Materialeigenschaften lassen eine grobe Einteilung in zwei Bereiche zu:

1. Modelle auf Basis der Reaktionskinetik (auch: Molekulardynamik, atomistische Modellierung), die versuchen, die Eigenschaften des Materials unter Berücksichtigung

der Eigenschaften einiger weniger Atome vorherzusagen (z. B. $16 \cdot 10^3$ Atome in [LS11])

2. Modelle im Kontinuumsmechanischen Bereich auf Basis mehr oder weniger genauer Beobachtungen von Versuchen, die das Materialverhalten beschreiben

Beide Ansätze werden im Folgenden etwas genauer beschrieben.

2.4.1. Modellierung der Reaktionskinetik

Die Modellierung der Reaktionskinetik dient der Ermittlung und Vorhersage von beispielsweise Umsatz und T_G . Manche Ansätze sollen auch andere Eigenschaften wie Steifigkeit und Querkontraktionszahl oder das Schwindungsverhalten vorhersagen. Zu den späteren Veröffentlichungen gehören [HPS09; HPS10; Hos10; Lan15], in denen die Ergebnisse analytischer, konstitutiv motivierter Materialmodelle unter Anwendung der Tensorrechnung mit den Ergebnissen aus FE-Methoden verglichen werden. Im Ergebnis liefern sowohl die analytische Modellierung als auch die Übertragung auf die FE-Methoden sehr gute Übereinstimmung mit gemessenen Werten von Schwindung, Steifigkeit und Umsatz. Die Beschreibung auf atomarer Ebene, d. h. die atomistische oder molekulardynamische Modellierung steht bezogen auf die geometrischen Abmessungen noch in den Anfängen, die Maßstäbe der Modellierung sind hier im Angström-Bereich und damit deutlich kleiner als in den Zielen dieser Arbeit formuliert.

In [LS11] stellen die Autoren dar, wie ein molekulardynamisches Modell ohne die Verwendung von justierbaren Konstanten entwickelt werden kann. Sie verwenden 256 Monomere DGEBA und 128 Monomere des Diamin-Härters „DETDA“ (Diethyltoluolendiamin) und kommen damit auf 16000 Atome. Die Modellierung beginnt mit einem isothermen und isochoren Rechenschritt bei 600 K für eine Dauer von 50 ps, gefolgt von einem isothermen und isobaren Schritt für 400 ps bei Atmosphärendruck, in deren Folge das System Gleichgewicht erreicht. Damit sind die Anfangsbedingungen gefunden und es folgen weitere Simulationsschritte, während derer sukzessive immer mehr Bindungen zwischen den Atomen aufgebaut werden. Als Kriterium dafür dient ein kritischer Abstand von $1,41 \text{ \AA}$, bei dessen Unterschreitung eine Bindung hinzugefügt wird. Nach jedem dieser Schritte folgt ein isothermer und isobarer Schritt bei Atmosphärendruck. Jeder Zeitschritt dauert wiederum 50 ps. Als Abbruchbedingung dient das Erreichen von 86 % Umsatz oder ein Zeitlimit. In Übereinstimmung mit Messergebnissen kommen die Autoren zu dem Ergebnis, dass E-Modul und Deformation stark vom Umsatz abhängig sind. Allerdings haben die Autoren von [LS11] nach Ansicht des Autors dieser Arbeit kein stöchiometrisches Mischungsverhältnis gewählt, so dass die simulierten Ergebnisse von Messdaten abweichen müssen. Auf diesen Umstand gehen sie jedoch nicht weiter ein.

Die Verfasser von [FS15] untersuchen unter Verwendung atomistischer Modellierung den Einfluss von „single wall carbon nano tubes“ (SWCNT) auf Eigenschaften wie Materialsteifigkeit und Wärmeausdehnungskoeffizient α_T . Dafür haben die Autoren 36 Amin- und 71 Epoxidgruppen in ihrer Modellierung berücksichtigt, kommen damit auf 4601 Atome und sprechen dabei von ausreichender Komplexität, um die amorphe Natur des Polymers nach 10.000 Iterationen abzubilden. In diese Referenzstruktur ist ein kovalent funktionalisiertes SWCNT eingebaut und mit dem Effekt eines unfunktionalisierten SWCNT verglichen worden. In diesen geometrischen Größenordnungen ist es wenig verwunderlich,

dass z. B. der E-Modul in Richtung des SWCNT gegenüber der Referenz eine Steigerung zeigt. Dieser Effekt dürfte jedoch bei realistischen Bauteilabmessungen deutlich geringer ausfallen, weil sich dann die SWCNT zufällig ausrichten können. Die SWCNT liegen dann in allen Raumrichtungen vor und können dann nicht mehr gerichtet die Steifigkeit erhöhen.

Auch [JAM16] modellieren den Einfluss unterschiedlicher Füllstoffgehalte im niedrigen einstelligen Angström-Bereich und kommen nach ihrer eigenen Einschätzung zu guter Übereinstimmung mit experimentellen Untersuchungen zu E-Modul und T_G für einen bestimmten Füllstoffgehalt. Für das ungefüllte Referenzsystem und einen weiteren Füllstoffgehalt haben sich größere Abweichungen ergeben. Die Autoren gehen jedoch in ihrer Schlussfolgerung nicht genauer auf die Ursachen dieser Abweichungen ein (z. B. Unschärfe im Modellierungssystem, Randbedingungen, numerische Konvergenz).

Die Autoren von [Kel+16] beschreiben die phänomenologisch-makroskopische Modellierung von Epoxidharzen sowohl mit analytischen Methoden als auch mit FE-Methoden. Sie kommen für beide Ansätze nach ihrer Einschätzung zu sehr guten Übereinstimmungen zwischen Modellierung und Messergebnissen von DSC-Messungen (T_G , Reaktionsenthalpie, Wärmefluss, Umsatz) und Rheometrie (Viskositätsanstieg).

In [WLC+15] beschreiben die Autoren eine molekulardynamische Modellierung in einem Würfel mit einer Kantenlänge von je 10 Å. Sie zeigen die Volumenschwindung als Änderung des Radius' zwischen den Atomen für unterschiedliche Vernetzungsgrade und ermitteln so eine Volumenschwindung von etwa 2,5 % für ein DGEBA/IPDA-System während der gesamten Vernetzung. Dieser Wert erscheint gegenüber in der Literatur [Wen05; Hol01; Blu02; Yag13; Hüt15; Bro15; Bro16] erwähnten Werten und dem hier rechnerisch abgeschätzten Wert (vergl. Abschn. 3.1.1 ab S. 53) etwas zu gering. Abweichungen ergeben sich auch zwischen den berechneten und gemessenen Werten der Dichte, des Kompressionsmoduls K , des E-Moduls E , des Schubmoduls G und der Querkontraktionszahl ν . Für letztere verwenden die Autoren von [WLC+15] die Zusammenhänge $K = \frac{E}{3(1-2\nu)}$ und $G = \frac{E}{2(1+\nu)}$. Auch wenn den Autoren gegenüber einer früheren Veröffentlichung [WX06] eine Verbesserung gelungen ist, können die Abweichungen dieser Ergebnisse die Schwierigkeiten molekulardynamischer Simulationen aufzeigen.

In [Kra+14] modellieren die Autoren ein Epoxidharz-Amingemisch (DGEBF mit DETDA, Diethyltoluolendiamin) unter Nutzung des open source Paketes „LAMMPS“ mit dem Ziel, unterschiedliche Eigenschaften (T_G , α_T) des Harzsystems zu ermitteln. Sie nutzen 256 Moleküle DGEBF und 128 Moleküle DETDA und kommen damit auf eine Anzahl von 16.000 Atomen (das stöchiometrische Mischungsverhältnis beträgt nach eigener Berechnung 100:26,4). Im weiteren Verlauf ihrer Arbeit beschreiben sie mehrere Schritte in der Simulation, die das schrittweise Hinzufügen von N-C-Bindungen mit einer anschließenden Relaxationsphase beinhalten. Auch hier wird eine neue Bindung generiert, sobald der Abstand zwischen den N-C-Gruppen kleiner als 1,41 Å beträgt. Da die Simulation bei 600K erfolgt, haben die Autoren eine Abkühlphase nachgeschaltet, in der sie mit 10 K/60 ps abkühlen. Die Übereinstimmung ihrer Modellierung mit experimentellen Ergebnissen der T_G wird schließlich herbeigeführt, indem sie die modellierten Daten um einen bestimmten Wert (68 °C) korrigieren. Die Notwendigkeit dieser Korrektur zeigt einmal mehr die Schwierigkeiten molekulardynamischer Simulation.

In [NKR12] haben sich die Autoren der Frage gewidmet, ob der Einsatz der finiten Elemente-Methoden grundsätzlich für die molekulardynamische Simulation geeignet ist. Sie kommen zu dem Schluss, dass die standard-FE-Elemente wie Schalen-, Stab- und Balken-Elementen nur unter starken Einschränkungen geeignet sind und empfehlen spezielle, Nutzerdefinierte Elemente mit zwei bis vier Knoten. Sie empfehlen den Einsatz molekulardynamischer Methoden, um das Verständnis für beispielsweise den Einfluss von Füllstoffen auf ein Kontinuum im Detail zu studieren. Für Fragen im Maßstab der Bauteilgeometrie empfehlen sie den Einsatz kontinuumsmechanischer Methoden.

In [FKR16] können die Autoren zeigen, dass eine gute Übereinstimmung molekulardynamischer Simulationen mit den Methoden der finiten Elemente möglich ist, empfehlen aber gleichzeitig, den Maßstab für solche Simulationen klein zu halten. Sie wählen für ihre Simulation eine Quadergeometrie mit einer Kantenlänge von 12 nm und können daran grundsätzliche Einflüsse eines Böhmit-Füllstoffes auf die Interphase, die Grenzfläche zwischen Füllstoff und Matrixmaterial, erklären.

Aufgrund der zitierten Arbeiten kommt der Autor der vorliegenden Arbeit zu dem Ergebnis, dass es für diese Methoden bis zur Einsatzreife und insbesondere für die Simulation von Proben oder Bauteilen mit realen Abmessungen noch erheblicher Entwicklungsbedarf besteht. Diese Entwicklungen sind nicht Ziel dieser Arbeit.

2.4.2. Phänomenologische Modellierung der Reaktionskinetik

Im Zusammenhang mit der Polyaddition zur Aushärtung von Duroplasten besteht großes Interesse an einer Vorhersage zum Fortschritt der Reaktion, um auf die meist aufwändigen Messungen verzichten zu können. Isotherme Vorhersagen gestatten beispielsweise die Modelle von [KAM73] in Gl. (2.5), die auch in späteren Veröffentlichungen immer wieder aufgegriffen werden (z. B. [SK76; Har+13; Iva+03; Pat+16]):

$$\dot{\alpha} = (c_1 + c_2 \alpha^m) (1 - \alpha)^n \quad (2.5)$$

Darin sind m und n Materialparameter, die die Ordnung der Reaktion festlegen. Die Parameter c_1 und c_2 definieren die Reaktionsraten für chemisch und diffusionsdominierte Reaktion und lassen sich nach der Arrheniusgleichung (2.6) berechnen.

$$c_i = A_i \sqrt{T} e^{-\frac{E_{A_i}}{RT}} \quad (2.6)$$

Darin ist T die Temperatur und R die allgemeine Gaskonstante. A_i und E_{A_i} sind Parameter, die entweder aus der Anpassung der Gleichung an die Messdaten im Umsatz-Zeit-Diagramm resultieren oder die sich unter Anwendung unterschiedlicher Heizraten in der DSC aus dem Arrhenius-Diagramm berechnen [Har+13; Due+15]. Im Arrhenius-Diagramm wird $\ln \frac{T_t}{T_p^2}$ über $\frac{1}{T_p}$ aufgetragen. Darin ist T_t die Heizrate und T_p die maximale Temperatur, die für größere Heizraten zunimmt. In dieser Darstellung erhält man eine Gerade, deren Steigung E_{A_i} repräsentiert und deren Schnittpunkt mit der y -Achse A_i darstellt [Kis57].

Die Autoren von [KAM73] haben daraus später das Modell von [SK76], Gl. (2.7) entwickelt.

$$\dot{\alpha} = (c_1 + c_2 \alpha) (1 - \alpha) (B - \alpha) \quad (2.7)$$

Auch dieses Modell beschreibt die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion des Umsatzes. Darin ist B ein Faktor zur Berücksichtigung der Stöchiometrie. Für eine stöchiometrische Mischung gilt $B = 1$ und es folgt Gl. (2.8):

$$\dot{\alpha} = (c_1 + c_2\alpha)(1 - \alpha)^2 \quad (2.8)$$

In [Gri06] entwickelt der Autor ein Modell für nicht isotherme Temperprozesse, das auch den Effekt der Vitrifizierung bei niedrigen Umsätzen berücksichtigen kann:

$$\dot{\alpha} = c_1(1 - \alpha)^{n_1} + c_{\text{eff}}\alpha^m(1 - \alpha)^{n_2} \quad (2.9)$$

Die Konstante c_{eff} ermöglicht durch den Zusammenhang $\frac{1}{c_{\text{eff}}} = \frac{1}{c_{2,\text{diff}}} + \frac{1}{c_2}$ die Berücksichtigung eines eventuell großen Einflusses der Vitrifizierung auf den Umsatz. Dafür ist eine Unterscheidung der Materialzustände in Abhängigkeit der Probertemperatur zur Bestimmung des Vitrifizierungseinflusses erforderlich.

In [BKH16] haben die Verfasser das Modell von [KAM73] mit dem von [Gri06] verglichen und kommen zu dem Ergebnis, dass für nicht isotherme Temperprozesse das komplexe Modell von [Gri06] gemessene Daten deutlich besser vorhersagen kann als die Modelle von beispielsweise [KAM73].

Die Autoren von [Lei+18a] stellen ein eigenes Modell auf. Es berücksichtigt die Interaktion von Exothermie und Umsatz und stellt schließlich die Wärmeleitfähigkeit und die Wärmekapazität in Abhängigkeit vom Umsatz dar; die auftretenden Differentialgleichungen werden mit den Methoden der finiten Elemente gelöst.

Mit der kurzen Darstellung der analytischen Modellbildung endet die Übersicht über die vorhandene Literatur.

3. Entwicklung der DMS-basierten in-situ Schwindungsmessung

Dieses Kapitel erklärt den gewählten Ansatz zur Entwicklung eines Dilatometers sowie die Auswertung der gewonnenen Daten gemäß des in Abb. 1.4 gezeigten Vorgehens. Um beurteilen zu können, ob das sensorische Konzept, die Messmethode, zur Schwindungsmessung plausibel ist, bedarf es eines geeigneten Erwartungswertes – er wird in Abschnitt 3.1.1 erklärt. Die Annahme, die dieser Erwartung zugrunde liegt, wird mit Ergebnissen aus rheometrischen Messungen verglichen. Die Wahl fällt auf die Rheometrie, weil sie in der Lage ist das Material kontinuierlich von der flüssigen bis in die feste Phase zu beobachten und nicht zuletzt weil die Randbedingungen für Rheologie und Dilatometrie gleich angenommen werden: Haftung an der Wand und identische Temperaturhistorie. Abb. 3.1 zeigt, dass die rheometrischen Experimente später mit kalorimetrischen Untersuchungen (DSC) kombiniert werden sollen. Dazu wird weiter angenommen, dass die chemische Reaktion in Rheometer und DSC vergleichbar abläuft, die dazu notwendigen Randbedingungen (gleiche Messtemperatur, stöchiometrisches Mischungsverhältnis, gleicher Probenherstellungsprozess für beide Messungen) werden geschaffen. Diese Kombination führt zu einem Diagramm, das die rheometrischen Eigenschaften des Materials über dem Umsatz zeigt. Dieses Diagramm liefert einerseits die Information, bei welchem Umsatz die Rheometrie-messung das Eintreten von Gelierung und Vitrifizierung im Vergleich mit der Theorie nach Flory anzeigt ([Flo53], siehe Abschnitt 3.1.1 ab S. 53). Für nicht isotherme Temperprozesse können aus der Messung andererseits auch die Gelierungs- und Vitrifizierungstemperaturen gewonnen werden. Sie sind für die Abschätzung der Temperaturdehnung nach Gelierung beziehungsweise Vitrifizierung erforderlich.

3.1. Methodenentwicklung zur Schwindungsmessung

Vorangegangene Abschnitte haben die komplexen Vorgänge im Hinblick auf Schwindung allgemein beleuchtet: die Schwindung verursacht eine Volumendeformation im Material. Um Deformationen messen zu können, schildert dieser Abschnitt die Entwicklung eines Dilatometers. Um auch eine Aussage treffen zu können, welche Auswirkungen die gemessene Schwindung hat, müssen die gemessenen Daten systematisch ausgewertet und beurteilt werden. Die Reproduzierbarkeit gemessener Werte ist dafür die wichtigste Voraussetzung und wird in einem späteren Abschnitt beurteilt.



Abb. 3.1.: Gesamtkonzept der Versuchsplanung und Zusammenhänge zwischen Standardversuchen und hier entwickelter Dilatometrie

3.1.1. Hypothesenbildung

Da die Rotorblätter zur Temperung und damit verbunden zur weiteren Vernetzung einem definierten Temperaturprofil ausgesetzt werden, liegt es nahe, dass ohne Zwangsrandbedingungen auch Dilatationen aufgrund von Temperaturdifferenzen (Wärmedehnungen) in der Verklebefuge auftreten. Eine Unterscheidung und spätere Trennung von Wärmedehnungs- und Vernetzungsdilatation erscheint daher sinnvoll und erforderlich.

Aus der Literatur zur Schwindung [Blu02; Hol01] und einigen Vorversuchen liegen Erkenntnisse vor, die, durch Überlegungen ergänzt, das qualitative Verhalten der Reaktionsharzmasse beschreiben können und zum besseren Verständnis späterer Abschnitte hier erläutert werden.

Dilatations-Zeit-Diagramme. Abb. 3.2 zeigt schematisch sich überlagernde Effekte der chemischen und polymerphysikalischen Schwindung, thermischen Deformation sowie das Dilatationssignal für ein gegebenes Temperaturprofil. Im oberen Teil von Abb. 3.2 findet sich schematisch das Zeit-Temperatur-Profil, das einem im Experiment gemessene-

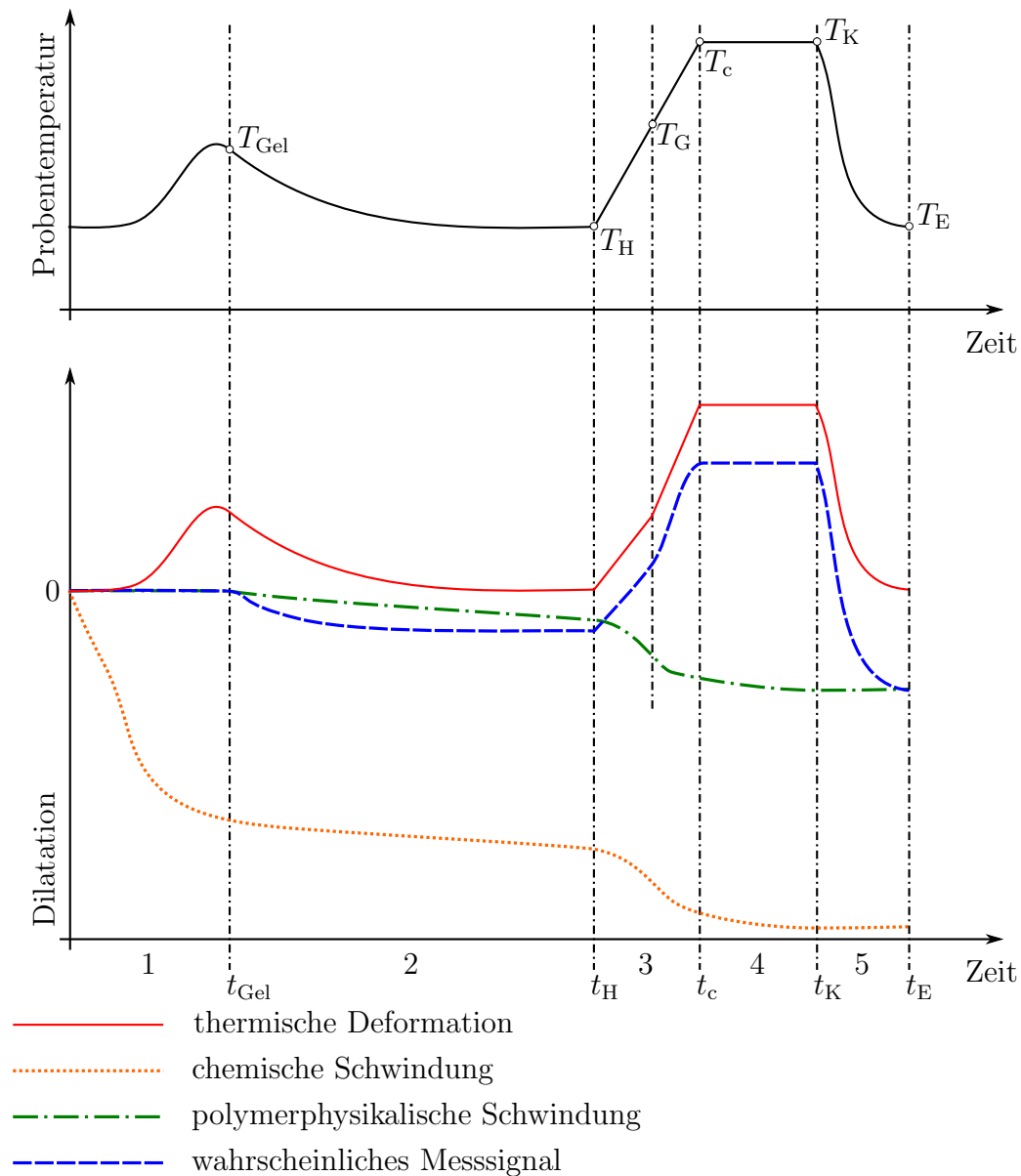


Abb. 3.2.: Verhalten der einzelnen Parameter im Temperatur-Zeit-Diagramm in fünf Abschnitten

nen Profil qualitativ nahe kommt und mit dem Begriff „Temperung“ beschrieben wird. Die Wärmeausdehnungskoeffizienten der Flüssigkeit, des Gels und des Feststoffs unterscheiden sich nach geringfügig: für die flüssige Phase haben eigene Messungen in einem Biegeschwinger (DMA 38 von Anton Paar) ergeben $\alpha_{\text{T}} = 80^{\text{ppm/K}}$, für die feste Phase wird aus Abb. 2.16 $\alpha_{\text{T}} = 60^{\text{ppm/K}}$ für $T < T_{\text{G}}$ abgelesen, α_{T} für $T > T_{\text{G}}$ ist noch etwas größer. Daher muss sich in jedem dieser Übergänge und auch für $T > T_{\text{G}}$ die Wärmedehnung geringfügig ändern. In den fünf Teilbereichen auf der Zeitachse in der Grafik lassen sich die folgenden Effekte erkennen:

Teilbereich 1: hier entwickelt die Reaktionsharzmasse Exothermie, weswegen die Temperatur ihr Maximum ohne die Hilfe einer externen Heizung erreicht. Gemeinsam mit der Vernetzung beginnt auch die chemische Schwindung. Sie muss sich schneller entwickeln, wenn die Temperatur steigt und langsamer im Anschluss an das Temperaturmaximum: eine hohe Temperatur hat eine große und Schwindungsrate zur Folge, eine niedrigere Temperatur eine kleinere Reaktionsschwindungsrate. Die polymerphysikalisch wirksame Schwindung s_{nG} ist in diesem Teilbereich noch 0, weil die Masse noch flüssig ist. Das erwartete Messsignal ist zunächst ebenfalls noch 0, weil das Dilatometer in der flüssigen Phase keine Schwindung erfassen soll: bei freier Deformation liefert dieser Teil der Schwindung keinen Beitrag zur möglichen Entstehung interner Spannung, weil das Material die Kontraktion aufgrund von Schwindung oder thermischer Deformation durch Nachfließen ausgleichen kann. Zudem ist die Übertragung von Kräften nicht möglich, sofern eine Kavität über eine offene Seite verfügt.

Zur Zeit t_{Gel} beginnt die Gelierung des Materials, ihr Eintreten hängt von beispielsweise der Temperatur oder Harz- und Härterformulierung ab. Hier beginnt die polymerphysikalische Schwindung einen von 0 verschiedenen Wert anzunehmen. In Abhängigkeit der Temperaturführung findet auch Vitrifizierung bei niedrigen Umsätzen statt – siehe dazu die Erläuterungen zur Vitrifizierung bei niedrigen Umsätzen im Abschnitt 2.2.2.

Teilbereich 2: Die Temperatur geht wieder auf ihren Ausgangswert zurück, die Wärmedehnung folgt dieser Entwicklung. Gesamtschwindung und polymerphysikalische Schwindung nähern sich einem vorläufig konstanten Wert an, weil auch die Vernetzung bei diesen Temperaturbedingungen nicht weiter fortschreiten kann. Das Material verhält sich zunehmend wie ein Festkörper. Das Ende des zweiten und den Beginn des dritten Teilbereichs markiert die Zeit t_H . Ab hier heizt eine externe, programmierte Heizung das Gemisch zur vollständigen Vernetzung auf.

Teilbereich 3: Bereich der Nachtemperung. Es treten jetzt zwei gegenläufige Effekte auf: während die Wärmedehnung mit zunehmender Temperatur eine positive Dilatation bewirkt, schwindet gleichzeitig das Material aufgrund fortschreitender Vernetzung bei steigender Temperatur weiter. Ob positive Wärmedehnung oder zunehmende Schwindung den größeren Einfluss auf das erwartete Messsignal hat, hängt von dem Vernetzungsgrad am Ende des zweiten Abschnitts und der Heizrate ab. Für eine ausreichend langsame Heizrate soll im Material eine homogene Temperaturverteilung und damit eine homogene Vernetzung angenommen werden; dann bleibt die auch bei stetig zunehmender Temperatur unterhalb der homogenen Temperatur des Materials und die weitere Vernetzung muss diffusionsdominiert ablaufen. Steigt jedoch die Materialtemperatur über die T_G , verläuft die weitere Vernetzung bei erhöhter Mobilität der Moleküle, so dass im dritten Teilbereich die Kombination von polymerphysikalischer und thermischer Schwindung sogar eine negative Steigung erhalten kann weil die Schwindung dann einen größeren Einfluss hat als die Wärmedehnung, siehe dazu Abb. 3.3, wahrscheinliches Messsignal für $t_c > T_G$. Findet die Gelierung bei hohen Temperaturen statt, wird der Umsatz zum Ende des zweiten Teilbereichs einen recht hohen Wert erreicht haben. Das bedeutet auch, dass die Schwindung ihrem Endwert schon relativ nahe kommt.

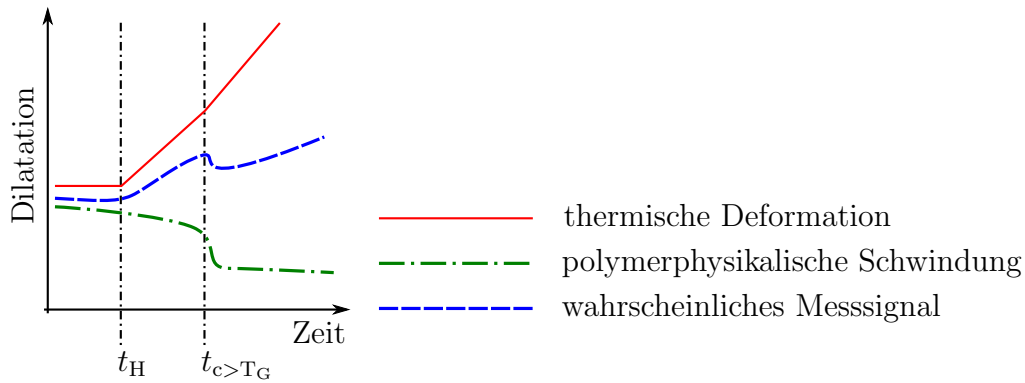


Abb. 3.3.: Details zum dritten Teilbereich aus Abb. 3.2

Mit zunehmender Temperatur erreicht die Vernetzung ihr Maximum, chemische und polymerphysikalische Schwindung erreichen nahezu ihren Endwert. In diesem Beispiel soll im dritten Abschnitt durch die externe Wärmezufuhr die T_G des Materials überschritten werden, gekennzeichnet durch eine starke Änderung der Wärmeausdehnung, wie aus Abb. 2.16 auf Seite 36 bereits bekannt.

Teilbereich 4: Dieser Bereich beginnt mit Erreichen der Tempertemperatur T_c . Je nach den konkreten Verhältnissen kann das Material in diesem Bereich noch geringfügig nachvernetzen. Dann würden auch der Betrag von chemischer und polymerphysikalischer Schwindung noch zunehmen.

Teilbereich 5: Mit Eintreten der Abkühlphase auf Umgebungstemperatur beginnt der fünfte Teilbereich. Das Material ist nun maximal vernetzt und liegt unterhalb $T_{G,pot}$ als Festkörper vor. Seine Dilatation folgt dem Temperaturverlauf. T_E kennzeichnet das Versuchsende bei Erreichen der End- oder Umgebungstemperatur.

Dilatations-Temperatur-Diagramm. In früheren Veröffentlichungen hat es immer wieder Darstellungen gegeben, die für zwei Temperaturen wie beispielsweise Raumtemperatur und Härtungstemperatur eine Schwindung über der Temperatur zeigen [Hol01; Blu02]. Abb. 3.4 zeigt eine gegenüber früheren Veröffentlichungen wie beispielsweise in [Hol01] eine verfeinerte Darstellungen aus [Blu02] (dort: Abb. 55 auf Seite 71). Die Verfeinerung besteht in der Berücksichtigung unterschiedlicher Dehnungsanteilen. In [Blu02] sind zwar die gemessene Schwindung ε_{mess} , eine Schwindung aus dem Polymer ε_{polym} und eine thermische Schwindung ε_{therm} erwähnt. Insbesondere über ε_{therm} schreibt der Autor jedoch:

Die mit ε_{therm} bezeichnete Strecke steht für den Anteil der thermischen Längenausdehnung, der durch die Änderung des Polymerisationsgrades bedingt ist. [...] Durch schnelles Aufheizen wird Punkt 2 erreicht. Wird die erreichte Temperatur von hier 180 °C gehalten, vernetzt das Harz vollständig und man gelangt an Punkt 3 der Abbildung. [...] Während der Vernet-

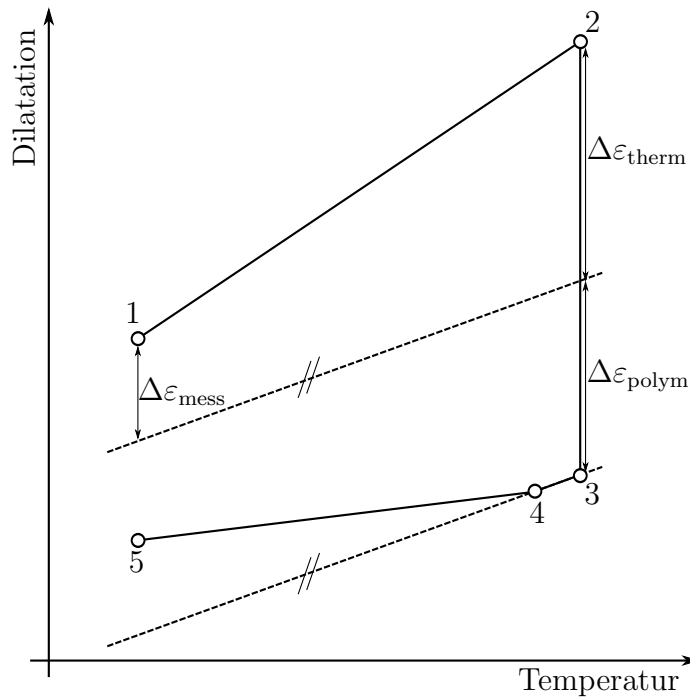


Abb. 3.4.: Herkömmliche Darstellung der Schwindung über der Temperatur gemäß [Blu02]

zung tritt eine Längenänderung $\varepsilon_{\text{therm}}$ aufgrund des veränderten thermischen Längenausdehnungskoeffizienten [...] auf.

Das bedeutet, diese Darstellung nach [Blu02] zeigt für eine isotherme Änderung des Vernetzungsgrades eine thermische Dehnungskomponente. Um ein präziseres Verständnis einzelner Effekte bekommen zu können, wurde hier von der in [Blu02] verwendeten Bezeichnung abgewichen. Zudem sind chemische und polymerphysikalische Schwindung sowie Gesamtschwindung und Dilatation aus Temperaturänderung wahrscheinlich vermischt dargestellt, weshalb hier eine eigene Darstellung entwickelt wird. Sie soll die einzelnen Schwindungskomponenten über Temperatur einzeln zeigen und so verdeutlichen, welches Gesamtsignal in den späteren Versuchen für die gemessene Schwindung erwartet wird. Diese Darstellung wird auch ermöglichen, komplexere Temperaturprofile zu betrachten als die zwei Temperaturen in [Blu02].

Zur Entwicklung der eigenen Darstellung zeigt Detail a) in Abb. 3.5 zunächst noch einmal das erwartete Messsignal über der Zeit für ein gegebenes Temperaturprofil. Wie in der Abbildung 3.2 soll sich ein lokales Temperaturmaximum durch Exothermie ergeben. Sobald Gelierung einsetzt, muss sich das Messsignal ändern, weil das Material nun beginnt, Kräfte zu übertragen und sich aufgrund fortschreitender Vernetzung kontrahiert. Schwindung kann nicht mehr durch nachfließende Reaktionsharzmasse kompensiert werden. In diesem Beispiel soll die Gelierung nach dem Temperaturmaximum eintreten. Detail b) zeigt, welches Verhalten für das Messsignal erwartet wird, wenn es über der vorliegenden Temperatur aufgetragen wird. Es zeigt sich dann, dass für steigende Temperatur das Signal konstant bleibt und sich erst ab Gelierung ändert. Aufgrund fortschreitender Vernetzung und Abkühlung gemäß Temperaturprofil aus Detail a) zeigt das Messsignal

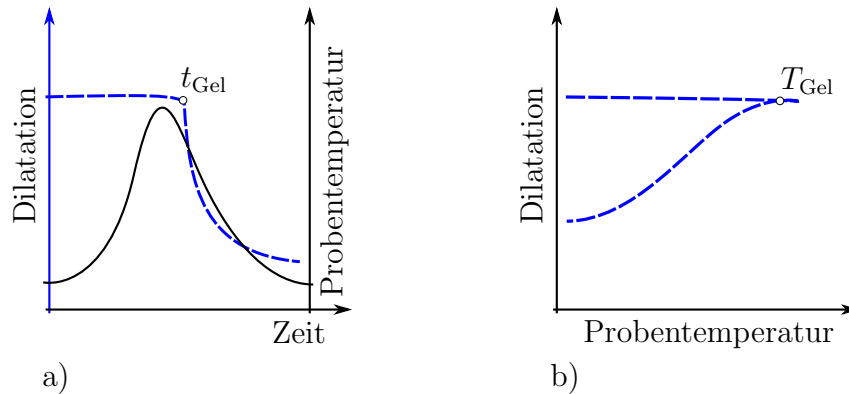


Abb. 3.5.: Details zum Schwindungsverhalten

einen betragsmäßig größer werdenden, negativen Wert. Trägt man alle in Abb. 3.2 unten gezeigten Kurven über der tatsächlich vorherrschenden Temperatur auf, gewinnt man Abb. 3.6. Das Temperaturprofil soll dem aus Abb. 3.2 entsprechen und stellt sich also durch dieselben Teilbereiche dar (oben in der Abb.): Am Ende des ersten Teilbereichs hat die Kurve ihr exothermes Temperaturmaximum erreicht, kühlt dann in Teilbereich 2 wieder auf Raumtemperatur ab. Währenddessen treten Gelierung und Vitrifizierung ein. In Teilbereich 3 beginnt die Heizphase, Teilbereich vier stellt für jede Kurve einen Punkt in T_c dar weil die Temperatur dort konstant ist und im fünften Teilbereich findet die Abkühlphase statt.

Gelierungstemperatur T_{Gel} : Sie tritt auch in diesem Beispiel analog zu Abb. 3.2 nach dem Temperaturmaximum durch Exothermie auf. Die Dilatation beginnt hier negative Werte zu zeigen, weil einerseits das Material schwindet, andererseits die Temperaturabnahme für Kontraktion sorgt. Nach Abb. 3.2 beginnt die Gesamtschwindung sofort mit der Vernetzung und hat bis zur Gelierung nach Flory und Stockmayer [Flo53] sowie der in Abschnitt 2.3.5 dargelegten Annahme der linearen Beziehung zwischen Schwindung und Umsatz etwa 57 % ihres Endwertes bereits erreicht. Auch hier gilt, dass je nach Temperaturführung auch Vitrifizierung bei niedrigen Umsätzen stattfinden kann.

Beginn der Heizphase in T_H : In diesem Teilbereich beginnt die Heizphase, damit einhergehend das Fortschreiten der Vernetzung. Wieder überlagert sich die polymerphysikalische Schwindung mit ihrer Tendenz zu betragsmäßig größer werdenden, negativen Zahlenwerten mit der thermischen Deformation und ihrer Tendenz zu positiven Zahlenwerten. Daher unterscheiden sich die Steigungen des erwarteten Messsignals während der Temperaturerhöhung und der Abkühlung. Ob die polymerphysikalische Schwindung oder die thermische Dehnung schließlich den größeren Einfluss hat und damit die Steigung des erwarteten Messsignals in diesem Abschnitt bestimmt, hängt analog zur Beschreibung zu Abb. 3.2 von den Umständen im Einzelfall ab. Die polymerphysikalische Schwindung nimmt nur noch in geringem Maß zu, weil auch die Vernetzung schon relativ weit fortgeschritten ist.

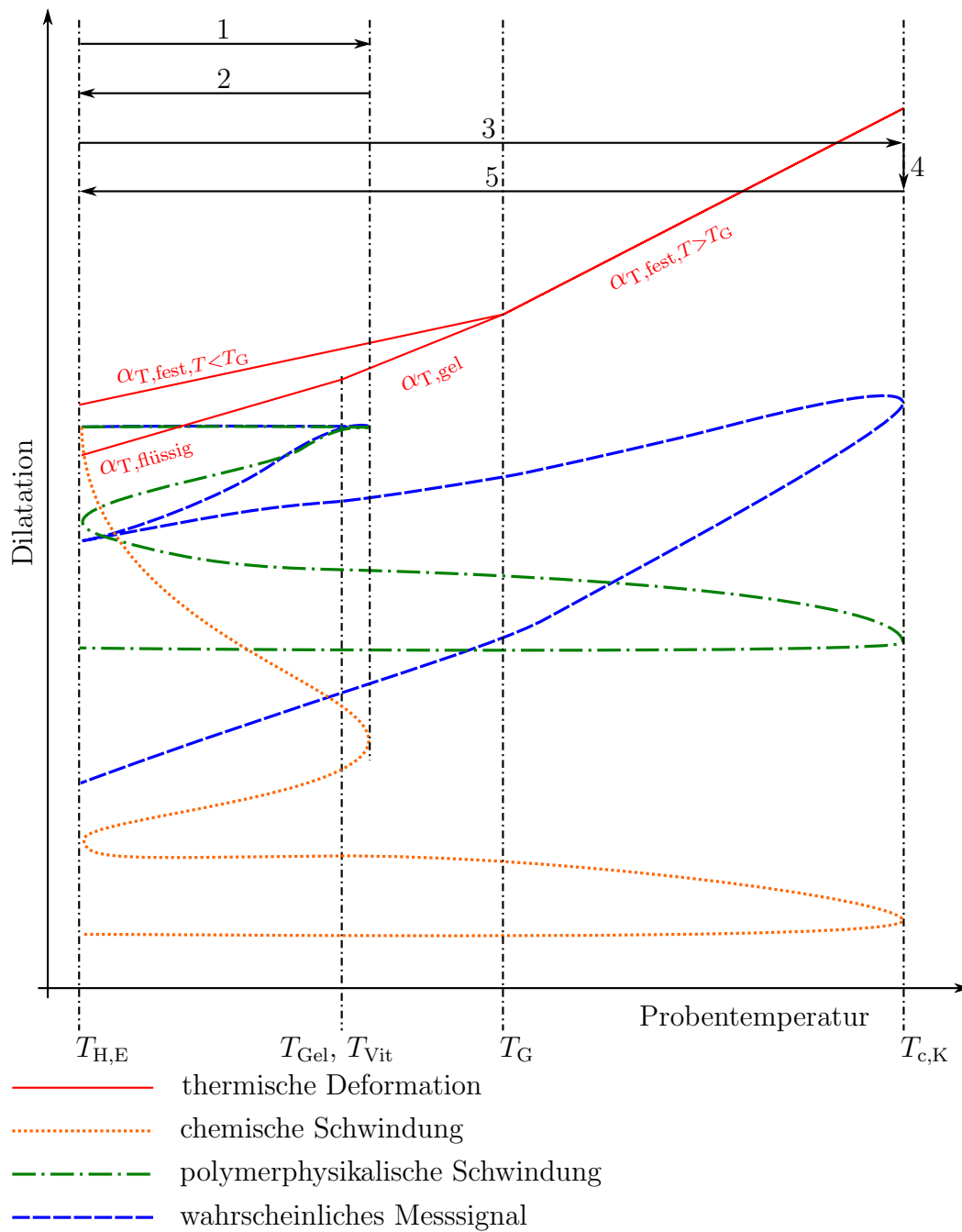


Abb. 3.6.: Dilatation über Temperatur. Die numerierten Pfeile oben kennzeichnen die Abschnitte analog zu Abb. 3.2

Temperung und Abkühlung: Chemische und polymerphysikalische Schwindung haben nach dem Halten der Tempertemperatur T_c bereits ihren Endwert erreicht. Das Material kontrahiert während der Abkühlung entsprechend seines Wärmeausdehnungskoeffizienten, daher verhalten sich Wärmedehnung und Schwindung nach der Gelierung in diesem Abschnitt analog zum Temperaturprofil (T_E : Endtemperatur bei Versuchsende).

Die Abbildungen 3.2 und 3.6 stellen den qualitativ zu erwartenden Verlauf des Dilatationssignals aufgrund der beschriebenen Überlegungen dar. Die Ergebnisse folgender Abschnitte werden zeigen, ob die Messungen mit diesen Überlegungen übereinstimmen.

Industrieller Temperzyklus

Die Abbildungen 3.2 und 3.6 zeigen keinen industriellen Temperzyklus, sondern einen Zyklus, der die Trennung der unterschiedlichen Effekte wie Exothermie, Gelierung und Beginn der Heizphase zulässt. Ein industrieller Zyklus zeichnet sich nach den Erfahrungen des Autors oft dadurch aus, dass der Rotorblatthersteller unter Berücksichtigung der thermischen Trägheit seines Gesamtsystems aus Heizung, Formen und Bauteil den Herstellprozess bei einer etwas erhöhten Temperatur von etwa 35 °C beginnt, die einsetzende Exothermie abwartet und bei einer bestimmten Temperatur nach dem lokalen Temperaturmaximum durch Exothermie die Heizung einschaltet. Üblicherweise überwacht er die Temperatur nur bei den ersten Blättern einer Serie und bestimmt so den günstigsten Zeitpunkt zum Einschalten der Heizung, so dass in der laufenden Serienproduktion und bei einer entsprechenden Reproduzierbarkeit nach einer bestimmten Zeit die Heizung eingeschaltet werden kann. Es ergibt sich dann ein Temperatur-Zeit-Profil wie zu Beginn von Abb. 3.7. Wie zuvor auch lassen sich anhand dessen die einzelnen Effekte nach ihrem Auftreten ebenfalls in fünf Teilbereichen beschreiben:

Teilbereich 1: Aufgrund der Anfangstemperatur von etwa 35 °C zeigt sich ein deutlicher Temperaturanstieg aufgrund von Exothermie. Die chemische Schwindung setzt für $t = 0$ ein, die Wärmedehnung mit Einsetzen der Exothermie. Die polymerphysikalische Schwindung ist noch 0, da das Material noch flüssig ist. Auch das erwartete Messsignal ist noch 0.

Teilbereich 2: Das reagierende Gemisch wird aufgeheizt, die chemische Schwindung nimmt weiter zu. Die polymerphysikalische Schwindung ist immer noch 0, die Wärmedehnung folgt dem Temperaturprofil. Das Ende des zweiten Teilbereichs kennzeichnet einsetzende Gelierung bei weiter ansteigender Temperatur.

Teilbereich 3: Der dritte Teilbereich ist durch die Wärmedehnung mit dem Ausdehnungskoeffizienten der Gelierungsphase gekennzeichnet. Schwindung nach Gelierung setzt ein, damit nimmt nun auch das erwartete Messsignal einen von 0 verschiedenen Wert an. Am Ende des dritten Teilbereichs ist die Tempertemperatur T_c erreicht.

Teilbereich 4: Hier findet isotherme Nachtemperung statt. Die Tempertemperatur erreicht in Abhängigkeit von Temperaturführung, thermischer Trägheit und Messposition üblicherweise etwa 70 – 80 °C. Die Wärmedehnung bleibt in diesem Abschnitt konstant, chemische und polymerphysikalische Schwindung nehmen je nach vorliegendem Umsatz am Ende des dritten Teilbereiches nur noch unwesentlich zu.

Teilbereich 5: Eintreten der Abkühlphase durch Abschalten der Heizung. Chemische und polymerphysikalische Schwindung haben ihren Endwert erreicht. Während der

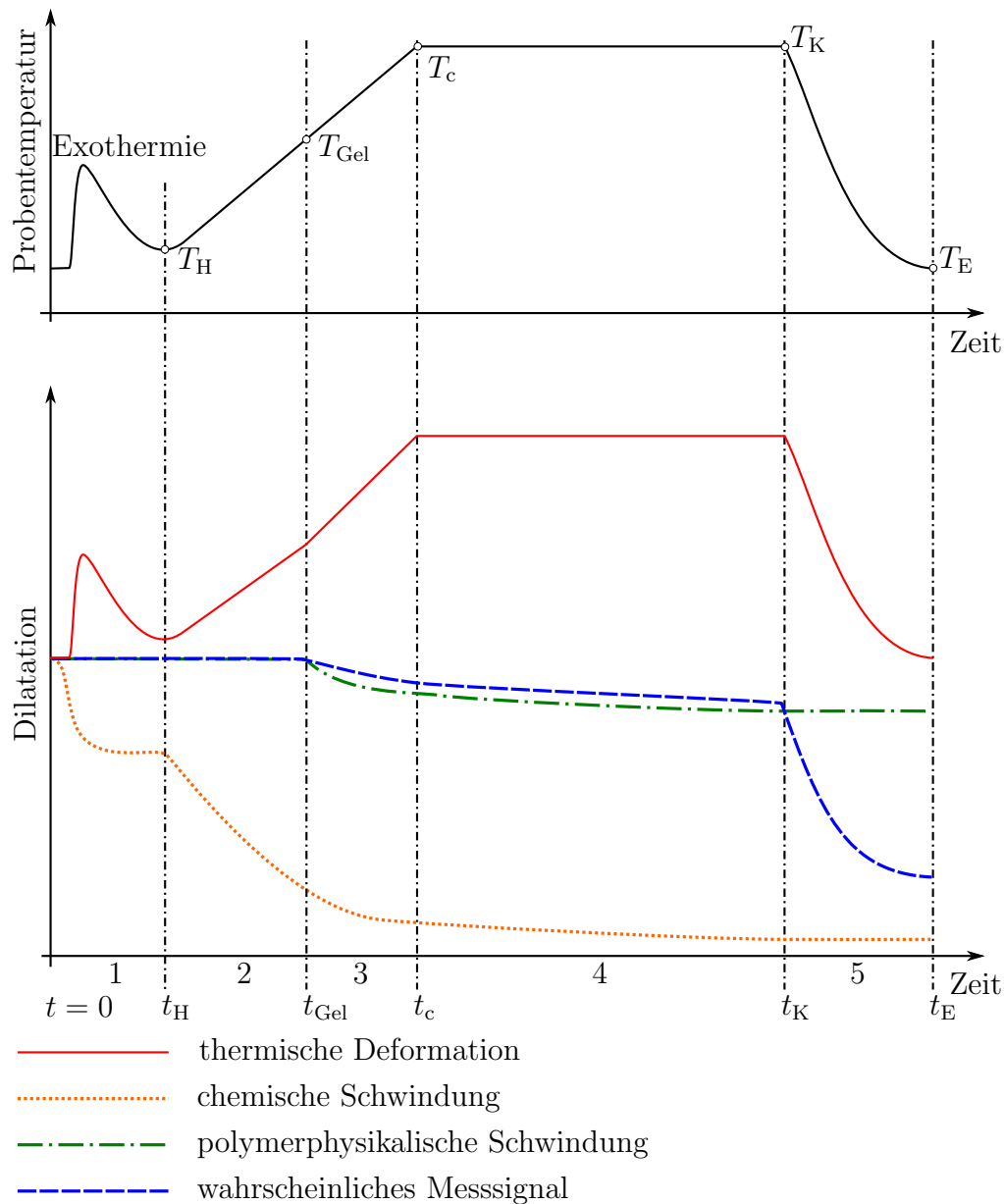


Abb. 3.7.: Kombination: Wärmedehnung und polymerphysikalische Vernetzungsschwindung im Temperaturprofil der Serienfertigung

Abkühlphase folgt das erwartete Messsignal dem Temperaturprofil bis zum Erreichen der Endtemperatur T_E .

Dilatations-Umsatz-Diagramm

In den vergangenen Abschnitten sind die Dilatationen über der Zeit und der Temperatur aufgetragen worden. Unter Berücksichtigung der linearen Beziehung zwischen Schwindung und Umsatz aus Abschnitt 2.3.5 kann man bei isothermer Temperung Abb. 3.8 zeichnen. Die lineare Beziehung gilt sowohl für die chemische als auch für die polymerphysikali-

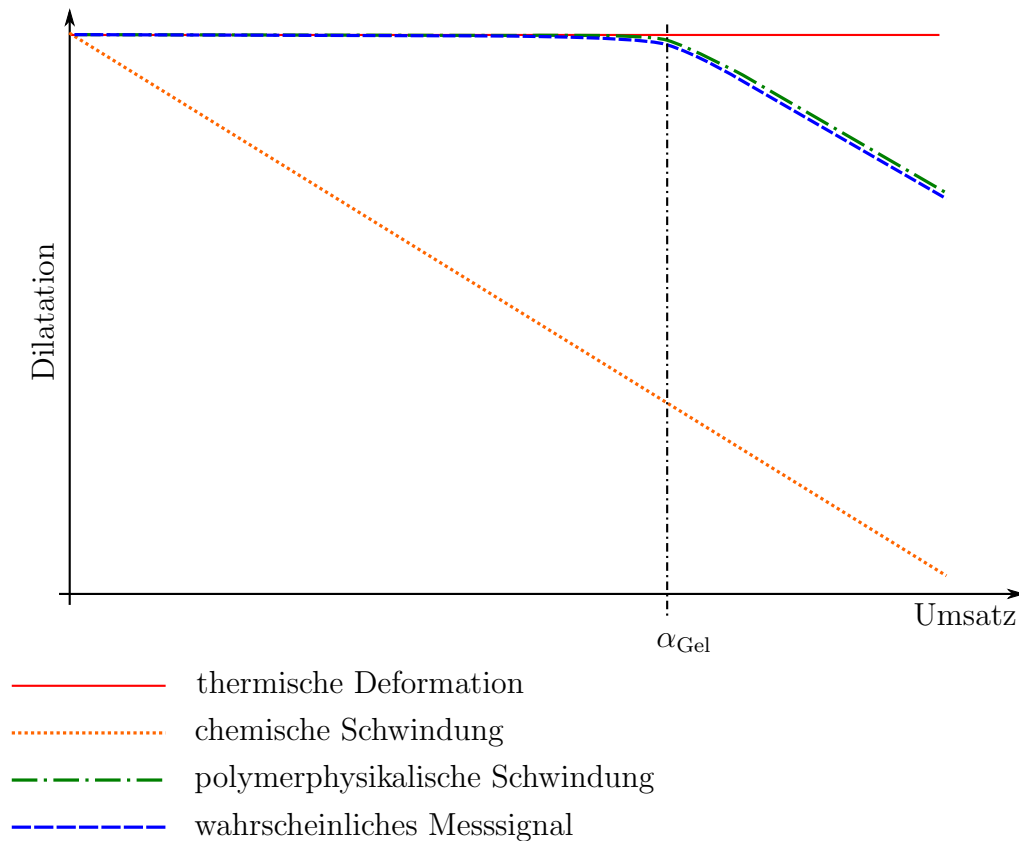


Abb. 3.8.: Dilatation über Umsatz

sche Schwindung. Aus der Literatur ist bereits bekannt, dass die chemische Schwindung mit beginnendem Umsatz einsetzt, die polymerphysikalische Schwindung s_{nG} jedoch erst nach der Gelierung. Wie im Abschnitt 3.2 noch gezeigt wird, ist der Umsatz bei Eintreten der Gelierung für $T_{G,pot} - 20 \text{ K} < T_c < T_{G,pot}$ unabhängig von der Temperatur. Lediglich in den Dilatations-Zeit-Diagrammen macht sich ein Unterschied bemerkbar: bei niedrigen Temperaturen wie z. B. 60°C dauert es länger bis Gelierung einsetzt als bei höheren Temperaturen von z. B. 90°C . Daher wurden für Abb. 3.8 Isothermie im Bereich $T_{G,pot} - 20 \text{ K} < T_c < T_{G,pot}$ und Homogenität angenommen, weswegen die Dilatation aus Wärmedehnung konstant über dem Umsatz verläuft. Polymerphysikalische Schwindung und wahrscheinliches Messsignal sind daher identisch.

Erwartete Schwindung

Um zu beurteilen, ob die gemessenen Werte plausibel sind, ist die Begründung eines Erwartungswertes und der Vergleich mit bekannten Ergebnissen (z. B. [Ell+93; Hol01; Wen05; Hüt15; Bro15; Bro16]) und der Vergleich mit Methoden wie der Dichtemessung erforderlich.

Eigene Dichtemessungen haben ergeben, dass für die Dichte der flüssigen Harzkomponente eines ungefüllten Systems gilt: $\varrho_R = 1,14 \text{ g/cm}^3$. Die Dichte eines ungefüllten Härters beträgt $\varrho_H = 0,92 \text{ g/cm}^3$. Das volumetrische Mischungsverhältnis von Harz:Härter beträgt

für das hier verwendete System RIMR135 und RIMH137 100:36, so dass sich für die Dichte des unvernetzten Harz-Härter-Gemisches eine Gemischtdichte $\varrho_0(\alpha = 0)$ wie folgt berechnet:

$$\varrho_0 = \frac{1,14 \cdot 100 + 0,932 \cdot 36}{136} = 1,085 \text{ g/cm}^3 \quad (3.1)$$

Eine Messung am ausgehärteten Material ergab eine Dichte von $\varrho_1(\alpha = 1) = 1,14 \text{ g/cm}^3$. Die Differenz liefert $\Delta\varrho = \varrho_0 - \varrho_1 = -0,055 \text{ g/cm}^3$. Bezogen auf die Ausgangsdichte errechnet sich die volumetrische Schwindung: $S = \frac{\Delta V}{V_0} = \frac{\Delta\varrho}{\varrho_0} = \frac{-0,055}{1,085} = -0,051$ und in Übereinstimmung mit der Literatur zu ähnlichen Systemen [Ell+93; Hol01; Wen05], insbesondere zu [Hüt15], mit $S = -5,1 \%$.

Für die Entstehung messbarer Dilatationen, die ihrerseits Spannungen im Bauteil hervorrufen können, ist jedoch nur ein Teil der Schwindung verantwortlich. Dies ist die polymerphysikalische Schwindung im Anschluss an die Gelierung. Der Erwartungswert von 5,1% beinhaltet jedoch auch die Schwindung vor der Gelierung, die, freie Deformation vorausgesetzt, für die Entstehung von Spannungen nicht relevant ist. Freie Deformation soll hier bedeuten, dass das Material bis zu seiner Gelierung fließfähig ist und Schwindung kompensieren kann, nach Gelierung soll es sich frei deformieren, aber nicht mehr nachfließen können. Daher sollte die Erwartung für polymerphysikalische Schwindung kleiner als 5,1% sein. Unter Berücksichtigung von Harzfunktionalität f_R von RIMR 135 und Härterfunktionalität f_H von RIMH 137 lässt sich nach Gl. (3.2) ein Gelpunkt berechnen [Flo53]. Für die Harzfunktionalität soll aus Erfahrung angenommen werden $f_R = 2$, für die Härterfunktionalität $f_H = 4$:

$$\alpha_{\text{Gel}} = \frac{1}{\sqrt{f_H - 1}\sqrt{f_R - 1}} = \frac{1}{\sqrt{3}} \approx 0,57 \quad (3.2)$$

Das bedeutet: in der Theorie nach Flory und Stockmayer tritt der Gelpunkt nach etwa 57 % Umsatz auf und ist unabhängig von der Temperaturführung oder anderen Einflussparametern. Der so berechnete Punkt ist kein Bereich mehr, wie er sich beispielsweise durch rheometrische Messungen ermitteln lässt. Akzeptiert man die Abschätzung aus Gl. (3.2), würde das bedeuten, dass die polymerphysikalisch wirksame Schwindung, die im Bereich nach der Gelierung auftritt, nur etwa $1 - 0,57 \approx 0,43 \hat{=} 43 \%$ von $S = -5,1 \%$ beträgt:

$$S_{\text{nG}} = -0,43 \cdot 5,1 \% \approx -2,2 \% \quad (3.3)$$

Der Gleichung (3.3) liegt die lineare Beziehung zwischen Schwindung und Umsatz zugrunde, die ebenfalls in Abschnitt 2.3.5 begründet wurde.

Unterscheidung von volumetrischer Schwindung und Schwindung entlang einer Raumrichtung Das Volumen eines Würfels mit der Kantenlänge 1 wird durch die volumetrische Schwindung um S kleiner. Unter der Annahme, dass der Würfel in jede Richtung gleichmäßig schwindet (freie Deformation), gilt dann allgemein und nicht nur für kleine Deformationen für die Schwindung entlang einer Raumrichtung, hier am Beispiel der polymerphysikalischen Schwindung s_{nG} :

$$s_{\text{nG}} = 1 - \sqrt[3]{1 - S_{\text{nG}}} = 1 - \sqrt[3]{1 + 0,022} \approx -0,7 \% \quad (3.4)$$

Unter der Annahme, dass das Material homogen schwindet und Gelierung bei 57% Umsatz eintritt, muss die Messung pro Raumrichtung bei freier Deformation etwa $-0,7\%$ Dehnung liefern. Dies ist der Erwartungswert für eine Messung unter freier Deformation. Außerdem zeigt die obige Rechnung die Abhängigkeit des Erwartungswertes vom Auftreten der Gelierung: geliert das Material bei einem höheren Umsatz als 57 %, wird auch der Erwartungswert kleiner als $-0,7\%$.

3.1.2. Dilatationsmessung

Frühere Abschnitte haben die Annahme beschrieben, dass die Schwindung einer frei deformierbaren Probe von Reaktionsrate und Reaktionsenthalpie, Harz-, Härter- und Umgebungstemperatur, der Wärmeleitung, Temperaturführung während des Vernetzungsvorgangs sowie der Harz- und Härterfunktionalität abhängt. Während die Harz- und Härterfunktionalitäten von Harz und Härter im Rahmen dieser Arbeit als gegeben angenommen werden, lässt sich konstruktiv einzig das Volumen-Oberflächenverhältnis und damit die Oberfläche, die zur Wärmeabgabe durch Konvektion und Strahlung zur Verfügung steht, beeinflussen. Die übrigen Parameter wie die diversen Temperaturen (T_{Gel} , T_{Vit} , T_c , Temperatur beim Ablesen der Dilatationswerte) und die Temperaturentwicklung sind Gegenstand von Messungen, die zusätzlich zur eigentlichen Dilatationsmessung notwendig sind.

Neben der Komplexität der Reaktionskinetik und ihrer messtechnischen Erfassung beschreibt Abschnitt 2.3.4 auch noch Gelierung und Vitrifizierung sowie die Tatsache, dass diejenige Schwindung, die Auswirkungen auf die Entstehung interner Spannungen hat, lediglich nach dem Gelbereich auftritt: erst wenn das Material durch Gelieren an seiner geometrischen Formänderung durch Schwindung und Haftung an umgebenden Materialien gehindert wird, können sich interne Spannungen entwickeln. Wichtig ist also, die Schwindung erst ab Eintritt des Gelbereiches zu messen.

Im Gegensatz zu früheren Untersuchungen von Epoxi-Amin-Mischungen zur Quantifizierung von Schwindung, wie z. B. von [Kia00; Hos10; SG14], insbesondere [Hüt15], gehört zu den in Abschnitt 1.3.1 formulierten Zielen dieser Arbeit

1. die Schwindung nach Auftreten von Gelierung bzw. Vitrifizierung in Abhängigkeit der Prozessführung zu quantifizieren. Dies ist der polymerphysikalisch wirksame Teil der Schwindung s_{NG} entlang einer Raumrichtung
2. die polymerphysikalische Schwindung auf eine eventuell vorhandene Richtungsabhängigkeit bei rechteckigen Geometrien, wie z. B. der Hinterkantenverklebung von Rotorblättern, zu untersuchen
3. weitere wichtige Parameter wie z. B. den Beginn von Gelierung oder Vitrifizierung bei niedrigem Umsatz, den Wärmeausdehnungskoeffizienten oder eine Warmformbeständigkeitstemperatur aus den Messdaten zu gewinnen
4. zu prüfen, ob die in Abschnitt 2.3.4 formulierte Annahme, Schwindung hänge von vielen Variablen ab, zutreffend ist oder ob sich eine deutlich vereinfachte Abhängigkeit zeigt – also welche diejenigen Parameter sind, die den größten Einfluss auf die Ausbildung von Schwindung haben

5. anhand der Messdaten herauszuarbeiten, unter welchen Bedingungen sich die Schwindung minimieren lässt und so zu einer im Sinne minimaler Schwindung optimierten Prozessführung zu gelangen

Die folgenden Abschnitte widmen sich der Untersuchung dieser fünf Aspekte.

Messaufbau

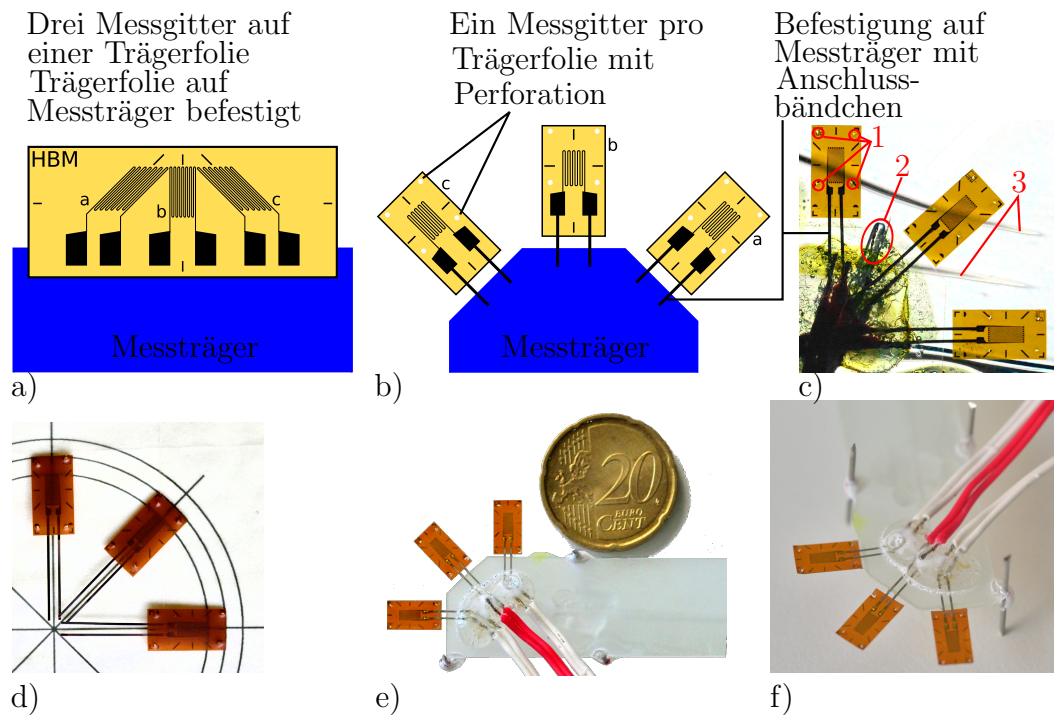


Abb. 3.9.: Kommerziell erhältliche Rosette (oben links) und eigens aufgebaute DMS-Rosette

Der Messaufbau besteht aus drei Messgittern, wie in Abb. 3.9 gezeigt. Links eine vorgefertigte, kommerziell erhältliche Rosette, bei der alle drei Messgitter auf einer Trägerfolie positioniert sind, in der Mitte und rechts eine eigens aufgebaute Rosette. Das Detail c) in Abbildung 3.9 zeigt die Perforation (1) der Trägerfolie außerhalb der Messgitter zur Verbesserung der Haftung der Reaktionsharzmasse an der Trägerfolie. Zwischen dem DMS_c und dem DMS_a befindet sich der Temperaturfühler (2). Die Schattierungen (3) stellen Falten dar, sie befinden sich auf der Unterseite der ausgehärteten Harzprobe und entstehen durch Schwindung.

Für die selbst aufgebaute Rosette kommen DMS vom Typ LY11-3/120 mit $120\ \Omega$ Widerstand und 3 mm Messgitterlänge der Firma HBM zum Einsatz, deren Lötkontakte herstellerseitig bereits mit einem Leiter, dem Anschlussbändchen, versehen sind, das für diese Anwendung auch gleichzeitig als Halterung dient. So entfällt das Anlöten auf der Trägerfolie. Sie verformt sich in der Regel dreidimensional durch die beim Anlöten der Verkabelung eingebrachte Hitze, so dass das Messsignal nicht mehr eindeutig einer Richtung

zugeordnet werden kann. Die Anschlussbändchen dienen also einerseits zur Befestigung des DMS auf dem Messträger und andererseits dazu, die Löthitze von der Trägerfolie auf den Messträger zu verschieben, wo sie den Messaufbau nicht beschädigt. Die Dilatationen berechnen sich aus der Widerstandsänderung durch Deformation, die durch Messung der Spannungsänderung Δu in Millivolt pro Volt angegeben wird. Der Bezug zur Dehnung wird vom DMS-Hersteller durch einen Proportionalitätsfaktor k hergestellt, mit dem die Spannungsänderung multipliziert wird:

$$\varepsilon = k\Delta u \cdot 100 \quad (3.5)$$

Der Faktor 100 dient zur Darstellung der Ergebnisse in Prozent.

Der Messträger ist in Abb. 3.9 in blau dargestellt und besteht aus einem 1 mm dicken Epoxidharzplättchen. Der Messträger positioniert die Messgitter frei beweglich in der Reaktionsharzmasse, sie ragen über den Messträger hinaus, siehe Abb. 3.9, Details e) und f). In den schematischen Abbildungen ist das Thermoelement vom Typ K (Nickel – Chrom-Nickel) nicht dargestellt. Das Thermoelement befindet sich zwischen zwei Messgittern ebenfalls auf dem Messträger und ist wie die DMS nach dem Experiment durch die Erstarrung der Reaktionsharzmasse verloren. Das Temperatursignal wird während der Datenauswertung benötigt, um den Temperaturgang (Widerstandsänderung durch Temperaturänderung) der DMS nach [Hof87] rechnerisch zu korrigieren. Die Aufzeichnung von Temperatur- und Dilatationssignal erfolgt in den späteren Versuchen alle 20 Sekunden. Die DMS sind als Einzel-DMS in Dreileiter-Schaltung zur Eliminierung der Leitungswiderstände an den Messverstärker angeschlossen.

Beim Stauchen biegeweicher Strukturen wie den eingesetzten DMS, besteht die Gefahr der Faltenbildung beziehungsweise des Knitterns oder der Wellenbildung. Abb. 3.10 zeigt eine Probe, deren Schnitt durch die Mitte des Messgitters entlang der Messdrähte verläuft. Die Knicke der Trägerfolie, die in der Abbildung gezeigt sind, liegen außerhalb des Mess-

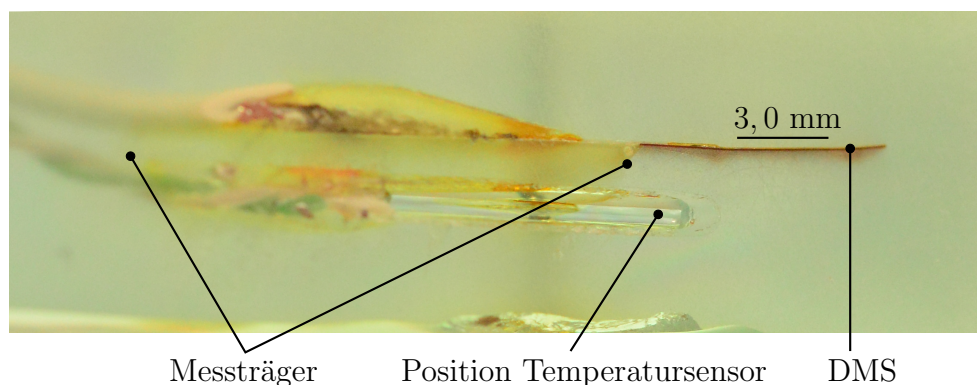


Abb. 3.10.: Schliffbild: Gestauchter DMS nach Versuchsende

gitters und haben ihre Ursache in der Perforation der DMS: zur verbesserten Anhaftung der Reaktionsharzmasse werden alle DMS an ihren vier Ecken außerhalb der Messgitter während des Aufbaus der Rosetten perforiert. Da Abb. 3.10 keine Hinweise liefert, dass durch Schwindung die Messgitter knittern und weil die Stauchung durch Schwindung

verhältnismäßig klein ist, wird angenommen, dass die Messgitter während des Versuchsverlaufs mit hinreichender Genauigkeit eben bleiben.

Das Schwindungsverhalten ist in zwei unterschiedlichen Kavitäten untersucht worden, um die in Abschnitt 1.3 definierten Ziele zu erreichen. Gießt man eine Reaktionsharzmasse in eine rotationssymmetrische Kavität, stellt sich bei freier Deformation (keine Haftung an Wand und Boden) nach abgeschlossener Härtung durch axialsymmetrische Schwindung ein gleichmäßiger Spalt zwischen der Kavität und der Probe ein. Die freie Deformation wurde erreicht, indem die Kavität mit einer dünnen Polypropylenfolie ausgekleidet wurde. Selbst wenn die Reaktionsharzmasse an der Folie haften sollte, kann sich die Folie gegenüber Wand und Boden der Kavität bewegen. Demgegenüber steht die Rechteckkavität, in der freie Deformation durch die Geometrie der Kavität und der daraus resultierenden Randbedingungen nicht mehr gegeben ist.

Für die beiden Kavitäten gelten unterschiedliche Annahmen und Randbedingungen:

- Rotationssymmetrische Kavität (Weißblech/PP-Folie, Durchmesser 160 mm, Höhe 140 mm)
 - Freie Deformation: die Reaktionsharzmasse kann frei schwinden, kann sich auch nach ihrer Gelierung deformieren. Alle Verzerrungen müssen identisch sein
 - Es wird die Annahme getroffen, dass es sich um ein räumliches Problem handelt
 - Annahme: Schwindet die Reaktionsharzmasse unter freier Deformation, schwindet sie gleichmäßig, das heißt auf gleichen Radien stellt sich die gleiche radiale Schwindung ein und DMS auf gleichem Messradius r_m müssen aufgrund der Axialsymmetrie den gleichen Wert zeigen
 - Akzeptiert man obige Annahme, kann man anhand der DMS-Werte prüfen, ob die gesamte Methode und die Ergebnisse plausibel sind, also ob mit einsetzender Gelierung die DMS deformiert werden und deshalb eine Signaländerung anzeigen
 - Harzmasse ca. 250 g
- Rechteckkavität (Glas/Holz, Länge 270 mm, Höhe 100 mm, Dicke 18 mm)
 - Annahme der behinderten Deformation: nach der Gelierung ist die Deformation in einer Richtung behindert, $\varepsilon_z = \gamma_{xz} = \gamma_{yz} = 0$
 - Es wird die Annahme getroffen, dass es sich um ein ebenes Problem handelt
 - Diese Geometrie wird genutzt, um einen Bezug zur Geometrie der Verklebefuge in Rotorblättern herzustellen. Die gewählten Abmessungen und Randbedingungen sind sehr ähnlich auch in der Realität anzutreffen. Insbesondere die Dicke von $z = 18\text{mm}$ dürfte konservativ, also eher zu dick gewählt sein, um den schlechtestmöglichen Fall im Sinne exothermer Temperaturentwicklung abzubilden
 - Harzmasse ca. 560 g

In Abb. 3.11 sind die Kavitäten schematisch dargestellt. In der Rechteckkavität wird das Harz-Härter-Gemisch zwischen zwei Glasplatten gegossen, wobei die Dichtung gleichzeitig auch als Abstandshalter zwischen den Platten dient. Die Dichtung ist 18 mm dick, wird

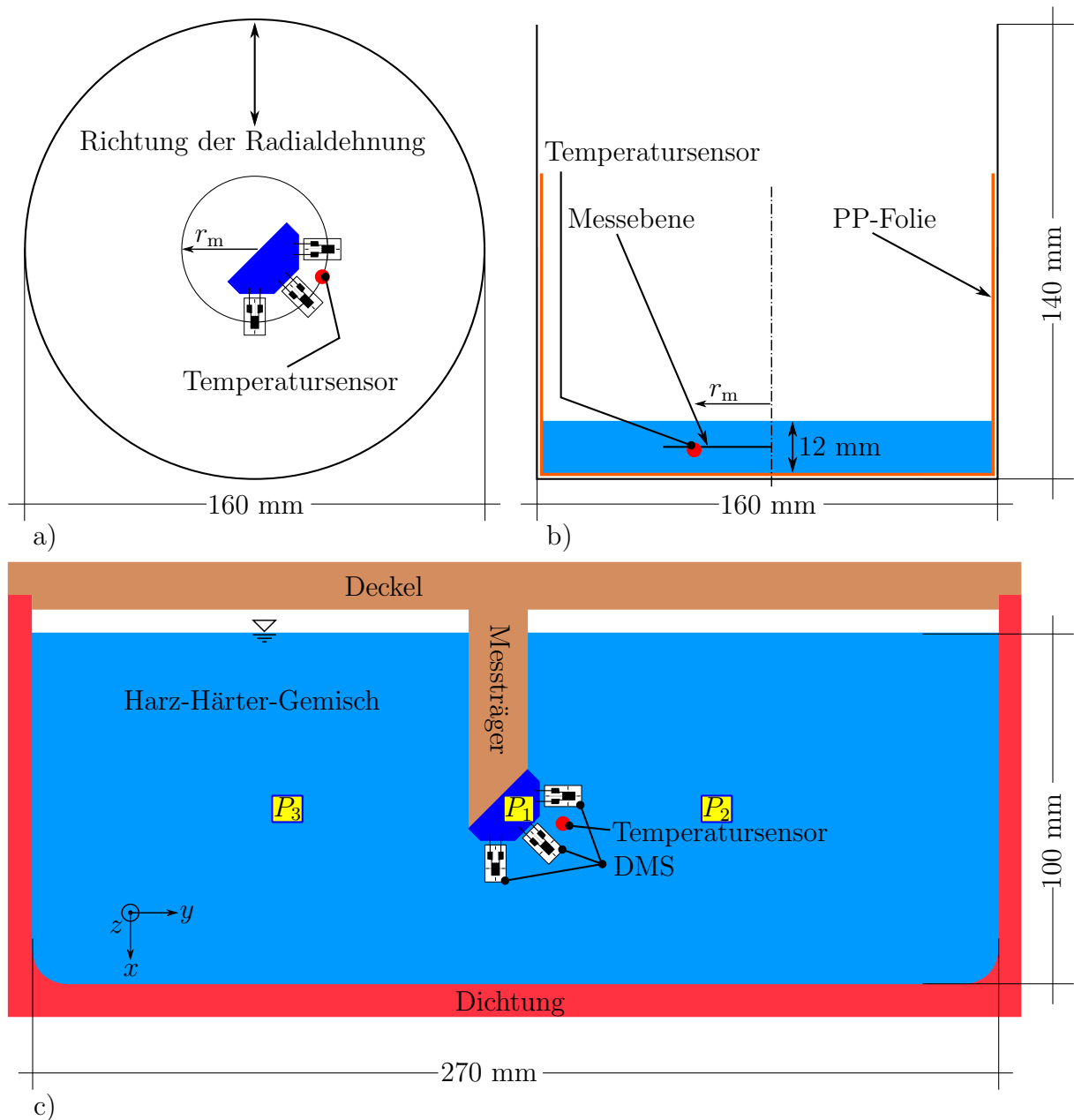


Abb. 3.11.: Schematischer Versuchsaufbau. a) Draufsicht auf und b) Schnitt durch die runde Kavität, b) Rechteckkavität. P_2 und P_3 kennzeichnen alternative Messpositionen

nach dem Aushärtetvorgang entformt und wiederverwendet. Die DMS-Rosette und der Temperatursensor sind im Deckel der Kavität angebracht, der den Aufbau nach oben hin abschließt. Er wird durch Glasplatten und Dichtung geführt und soll so die reproduzierbare Positionierung des Messaufbaus über mehrere Versuche gewährleisten. Der verlorene Teil des Messträgers ist so gestaltet, dass er sich einfach in den Deckel einsetzen und dort reproduzierbar positionieren lässt. Seine Position ist in Dickenrichtung so gewählt, dass

die DMS-Rosette mittig positioniert ist, was zusätzliche Abstandshalter gewährleisten. Diese Abstandshalter sind 0,5 mm dicke, hohle Metallstifte, siehe Abb. 3.9, Detail f). Der erste Schritt in der runden Kavität besteht aus der Markierung des Mittelpunktes und des Messradius' r_m mithilfe einer Schablone. Daraufhin wird die Kavität mit der PP-Folie ausgekleidet und die DMS-Rosette positioniert und fixiert. Daraufhin wird die Reaktionsharzmasse vorsichtig eingefüllt, ohne die DMS-Rosette zu deformieren oder zu deplatzen.

Messungen mit kommerziell erhältlichen DMS-Rosetten, bei denen drei Messgitter auf einer Trägerfolie gedruckt sind, haben in der runden Kavität bei zentrischer Positionierung keine plausiblen Ergebnisse geliefert. Abbildung 3.12. zeigt ein Experiment mit kommer-

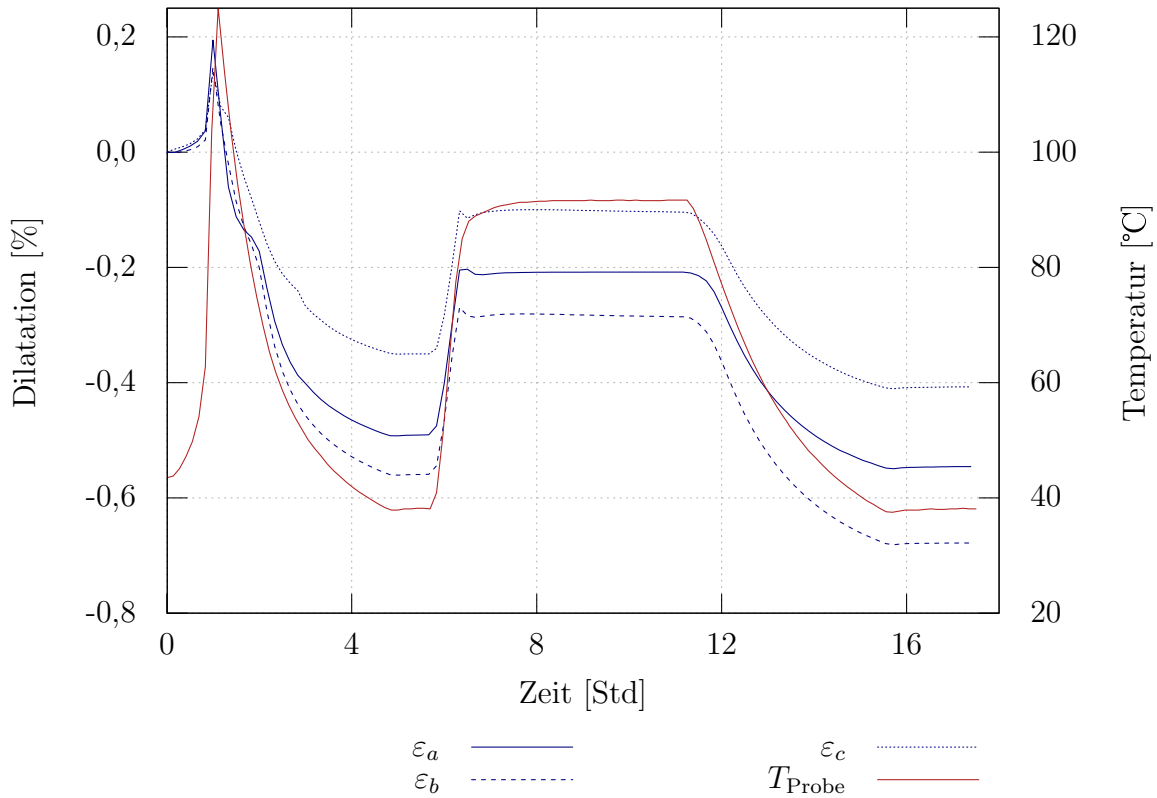


Abb. 3.12.: Dilatations-Zeit-Verlauf der kommerziellen DMS-Rosette in runder Kavität mit kommerzieller DMS-Rosette, Probe 1621

zieller Rosette. Darin sind auf der linken, der primären Vertikalachse die drei temperaturkompensierten Signale der DMS ε_a , ε_b und ε_c in Prozent über der Zeit dargestellt. Die rechte, sekundäre vertikale Achse der Abb. 3.12 zeigt die gemessene Proben-Temperatur T_{Probe} . Gemäß der obigen Ausführungen wurde erwartet, dass bei axialsymmetrischer Deformation die DMS-Signale kontinuierlich einen ähnlichen Wert anzeigen. Dies ist nicht der Fall, vermutlich nimmt hier der Formfaktor der Trägerfolie einen erheblichen Einfluss auf das Ergebnis. Weil diese Ergebnisse bei freier Radialdehnung reproduzierbar auftreten und nicht plausibel zu erklären sind, ist diese Art der DMS-Rosette nicht weiter genutzt und eine eigene DMS-Rosette aus einzelnen DMS aufgebaut worden. Die Position der einzelnen DMS definiert eine Schablone, die gewährleistet, dass die Messgittermittelpunkte

auf einem Viertelkreis mit definiertem Messradius von $r_m = 1,5$ cm liegen, siehe Abb. 3.9, Detail d). Darüberhinaus hilft die Schablone bei der exakten 0°, 45°- und 90°-Ausrichtung der Messgitter entlang vorgedruckter Muster. Abb. 3.13 zeigt die Ergebnisse der eigens aufgebauten DMS-Rosette in runder Kavität. Auch wenn die Temperaturprofile von Abb.

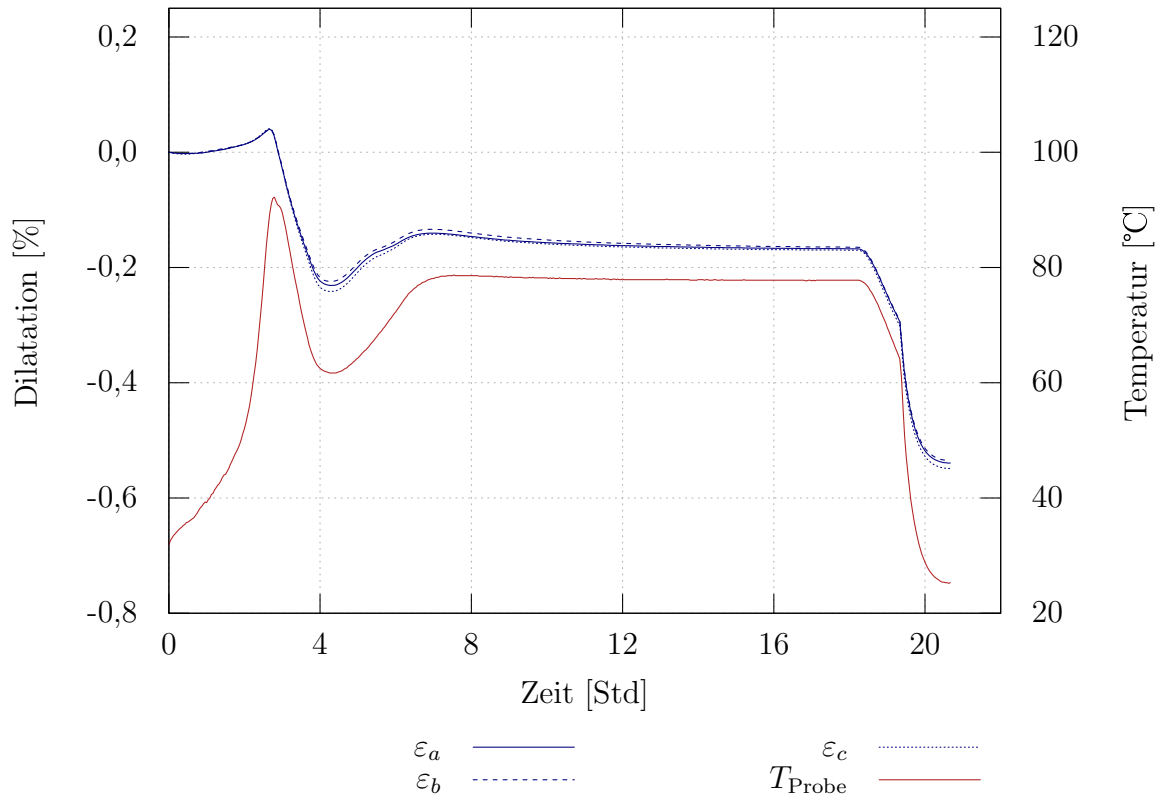


Abb. 3.13.: Dilatations-Zeit-Verlauf der eigens aufgebauten DMS-Rosette in runder Kavität, Probe 1638

3.12 und 3.13 nicht übereinstimmen, lässt sich ein deutlicher Unterschied zwischen beiden Abbildungen bezüglich der Konsistenz der Signale erkennen. Die eigens aufgebaute Rosette liefert plausible Ergebnisse, die der Erwartung entsprechen: bei gleichförmiger, konzentrischer Schwindung und gleichem Radius der Messgitter vom Probenmittelpunkt müssen die Messsignale über der Zeit sehr ähnlich verlaufen. Dies ist der Fall, daher kommt die eigens aufgebaute DMS-Rosette im weiteren Verlauf der Arbeit zum Einsatz.

Interessanter als die Versuche in runder Kavität sind jedoch Versuche in einer rechteckigen Kavität, deren Geometrie einen Bezug zur Verklebung im Rotorblatt herstellt. Die Versuchsergebnisse in Kap. 4 sollen zeigen, ob die Schwindung eine Richtungsabhängigkeit aufweist und ob Zusammenhänge mit der Temperaturentwicklung bestehen. Die Richtungsabhängigkeit der Schwindung lässt sich als Drehung des Hauptachsenkoordinatensystems der Verzerrungen mit der Zeit darstellen.

Mögliche Fehlerquellen

Beide Kavitäten unterscheiden sich im Wesentlichen in der Wärmeleitung: die Glasplatten der Rechteckkavität können zunächst durch Exothermie erzeugte Wärme aufnehmen und so die Reaktion etwas verlangsamen. So steigt die Temperatur in der runden Kavität deutlich höher (auf mehr als 200 °C bei 18 mm Dicke und gleicher Starttemperatur wie in der Rechteckkavität) als zwischen den Glasplatten. Da die verwendeten DMS für solch hohe Temperaturen nicht ausgelegt sind, musste die Dicke der runden Probe verringert werden, um so auch die maximale Temperatur durch Exothermie zu verringern, denn das herstellerseitige Korrekturpolynom für den Temperaturgang für die DMS gilt für $-10\text{ °C} \leq T \leq 120\text{ °C}$. Höhere Temperaturen machen die Extrapolation der Temperaturkompensation erforderlich, in diesem Fall als lineare Extrapolation. Ab etwa 180 °C können die DMS versagen.

Zur Korrelation mit etablierten Messungen (vergl. auch Abb. 3.1) ist noch die in Abschnitt 2.2.2 beschriebene Bestimmung des Gelbereichs erforderlich. Jedes Experiment zur Messung der Schwindung liefert einen Temperaturverlauf, der im Rheometer reproduziert werden muss um so die Gelierung zu Vergleichszwecken mit der DMS-Messung zu charakterisieren.

3.1.3. Chemo-Thermoelastische Modellierung

Das Experiment liefert Verzerrungen in Form der DMS-Signale. Die DMS sind als Rosette so angeordnet, dass sich die Signale nach einer geeigneten Transformation in den allgemeinen Verzerrungstensor \mathbf{E} mit der Basis \vec{e}_1 , \vec{e}_2 und \vec{e}_3 schreiben lassen:

$$\mathbf{E} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} \quad (3.6)$$

Darin sind ε_{11} , ε_{22} und ε_{33} die Verzerrungen, ε_{12} , ε_{13} und ε_{21} sind die zugeordneten Schubverzerrungen, das heißt es gilt $\varepsilon_{12} = \varepsilon_{21}$, $\varepsilon_{13} = \varepsilon_{31}$ und $\varepsilon_{23} = \varepsilon_{32}$. Diese Komponenten sind unbekannt und müssen aus den gemessenen Daten durch eine geeignete Transformation bestimmt werden. Dabei gilt es noch, die Randbedingungen der Kavitäten zu berücksichtigen: für die Rechteckkavität soll $\varepsilon_{33} = \varepsilon_{13} = \varepsilon_{23} = 0$ angenommen werden.

Eine geeignete Transformation ist erforderlich, weil die Richtungen von DMS_a und DMS_c in einer orthonormierten Basis vorliegen, die Richtung von DMS_b jedoch nicht zu dieser Basis gehört – die Richtung von DMS_b wird so aufgefasst, dass sie zu einem eigenen Orthonormalsystem gehört, das im Winkel $\psi = 45^\circ$ zum Orthonormalsystem von DMS_a und DMS_c gedreht ist. Daher ist eine Transformation gesucht, die die Richtung des DMS_b in die Basis von DMS_a und DMS_c überführt und aus diesen Signalen dann die benötigten Komponenten des Verzerrungstensors bestimmt, so dass unter Berücksichtigung der Randbedingungen der Verzerrungstensor $\mathbf{E}_{\text{Rechteck}}$ für die Rechteckkavität aufgestellt werden kann. Unter Berücksichtigung der Randbedingungen folgt für die Verzerrungstensoren $\mathbf{E}_{\text{Rechteck}}$ mit der Basis \vec{x} , \vec{y} , \vec{z}

$$\mathbf{E}_{\text{Rechteck}} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & 0 \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (3.7)$$

Beziehungsweise unter der ausschließlichen Berücksichtigung der Hauptverzerrungen mit der Basis \vec{e}_1 , \vec{e}_2 und \vec{e}_3

$$\mathbf{E}_{\text{Rechteck}} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (3.8)$$

Für die Transformation $\hat{\mathbf{E}} = \mathbf{Q}^T \mathbf{E} \mathbf{Q}$ bietet sich das Transformationsverfahren zum Wechsel orthogonaler Basissysteme an [Har15; Har16], sie ist im Abschnitt A.3 kurz erläutert. Die Basisvektoren der neuen Basis erhält man aus den geometrischen Beziehungen zwischen der ursprünglichen und der neuen Basis mit dem Drehwinkel $\psi = 45^\circ$:

$$\hat{e}_1 = \cos \psi \vec{e}_1 + \sin \psi \vec{e}_2 \quad (3.9)$$

$$\hat{e}_2 = -\sin \psi \vec{e}_1 + \cos \psi \vec{e}_2 \quad (3.10)$$

$$\hat{e}_3 = \vec{e}_3 \quad (3.11)$$

Unter Ausnutzung der Gleichung (A.10) lassen sich nun die Q_{ij} der orthogonalen Transformationsmatrix \mathbf{Q} für die Transformation $\hat{\mathbf{E}} = \mathbf{Q}^T \mathbf{E} \mathbf{Q}$ bestimmen:

$$\begin{aligned} Q_{11} = \vec{e}_1 \hat{e}_1 &= \cos \psi & Q_{12} = \vec{e}_1 \hat{e}_2 &= -\sin \psi \\ Q_{21} = \vec{e}_2 \hat{e}_1 &= \sin \psi & Q_{22} = \vec{e}_2 \hat{e}_2 &= \cos \psi \end{aligned}$$

Die Transformationsmatrix \mathbf{Q} nimmt also die folgende Gestalt an:

$$\mathbf{Q} = \begin{bmatrix} \cos \psi & -\sin \psi & 0 \\ \sin \psi & \cos \psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (3.12)$$

Für die Transformation $\hat{\mathbf{E}} = \mathbf{Q}^T \mathbf{E} \mathbf{Q}$ sind nun alle Komponenten bekannt:

$$\hat{\varepsilon}_{11} = \varepsilon_{11} \cos^2 \psi + \varepsilon_{12} 2 \cos \psi \sin \psi + \varepsilon_{22} \sin^2 \psi \quad (3.13)$$

$$\hat{\varepsilon}_{22} = \varepsilon_{11} \sin^2 \psi - \varepsilon_{12} 2 \cos \psi \sin \psi + \varepsilon_{22} \cos^2 \psi \quad (3.14)$$

$$\hat{\varepsilon}_{12} = (\varepsilon_{22} - \varepsilon_{11}) \cos \psi \sin \psi + \varepsilon_{12} (\cos^2 \psi - \sin^2 \psi) \quad (3.15)$$

Unter Ausnutzung der trigonometrischen Beziehungen $\sin^2 \psi = \frac{1}{2} (1 - \cos 2\psi)$, $\cos^2 \psi = \frac{1}{2} (1 + \cos 2\psi)$ und $2 \sin \psi \cos \psi = \sin 2\psi$ erhält man die Beziehungen

$$\hat{\varepsilon}_{11} = \frac{\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}}{2} + \frac{\varepsilon_{11} \varepsilon_{22}}{2} \cos 2\psi + \varepsilon_{12} \sin 2\psi \quad (3.16)$$

$$\hat{\varepsilon}_{22} = \frac{\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}}{2} - \frac{\varepsilon_{11} \varepsilon_{22}}{2} \cos 2\psi - \varepsilon_{12} \sin 2\psi \quad (3.17)$$

$$\hat{\varepsilon}_{12} = -\frac{\varepsilon_{11} - \varepsilon_{22}}{2} \sin 2\psi + \varepsilon_{12} \cos 2\psi \quad (3.18)$$

Die Richtung des DMS_b kann als Richtung $\hat{\varepsilon}_{11}$ im neuen Orthogonalsystem interpretiert werden, siehe Abb. 3.14. Dort findet man auch, dass die Richtung von ε_{11} der Richtung von DMS_a entspricht. Die Richtung von ε_{22} entspricht der Richtung von DMS_c und die

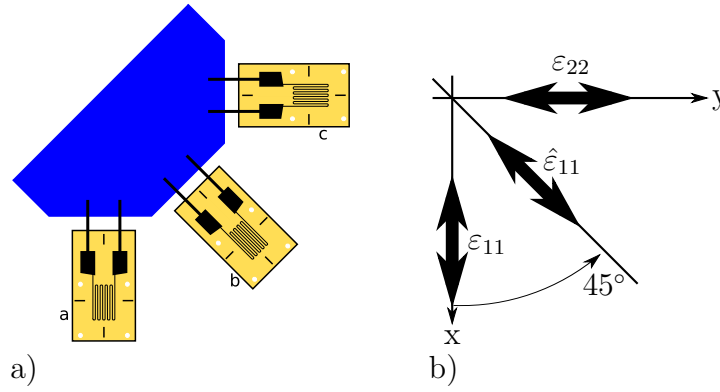


Abb. 3.14.: DMS-Rosette a) und zugehöriges Orthogonalsystem b)

Richtung von $\hat{\varepsilon}_{11}$ Der Richtung von DMS_b. Man erhält ε_{12} durch Auflösen der Gleichung (3.13) nach ε_{12} :

$$\varepsilon_{12} = \frac{\hat{\varepsilon}_{11} - \varepsilon_{11} \cos^2 \psi - \varepsilon_{22} \sin^2 \psi}{2 \cos \psi \sin \psi} \quad (3.19)$$

Für den Winkel zwischen dem Orthogonalsystem von DMS_a und DMS_c sowie dem Orthogonalsystem von DMS_b gilt in Gleichung (3.19) $\psi = 45^\circ$. Nach dieser Transformation liegen nun alle Komponenten des Verzerrungstensors \mathbf{E} in der ursprünglichen Basis vor. Die Hauptdehnungen ε_1 , ε_2 und Hauptrichtung φ zwischen der Bezugsrichtung und der ersten Hauptrichtung können nun bestimmt werden. Angenommen wird, dass es sich bei der Schwindung in der Rechteckkavität um ein ebenes Problem handelt. Dann können $\varepsilon_{1,2}$ über die Beziehungen

$$\varepsilon_{1,2} = \frac{\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_{11} - \varepsilon_{22}}{2}\right)^2 + \varepsilon_{12}^2} \quad (3.20)$$

$$\varphi_1 = \frac{1}{2} \arctan \frac{2\varepsilon_{12}}{\varepsilon_{11} - \varepsilon_{22}} \quad (3.21)$$

$$\varphi_2 = \varphi_1 + 90^\circ \quad (3.22)$$

gefunden werden.

In Gleichung (3.21) ist der Winkel φ nun eine Variable, die den Winkel zwischen der 11-Richtung oder der x -Richtung, vergl. Abb. 3.14, und der Richtung der größten Verzerrung darstellt. Mit der Darstellung der Hauptdehnung und der Hauptverzerrungsrichtung lässt sich die Frage beantworten, ob die Geometrie der Verklebung während des Reaktionsverlaufs dafür sorgt, dass sich die Hauptverzerrungsrichtung ändert. Das wäre ein Indikator für die Richtungsabhängigkeit des Schwindungsverhaltens über der Zeit und kann helfen, den internen Spannungszustand zu charakterisieren. Vermutet wird überdies, dass sich die Gelierung am Temperaturfeld orientiert: dort, wo die Reaktionsharzmasse am wärmsten ist, werden Gelierung und Schwindung zuerst eintreten und sich dann abhängig von Wärmestrahlungs- und Wärmeleitungseffekten ausprägen. Dieses Verhalten muss sich in der Ausbildung der Hauptrichtung zeigen.

Die Komponenten des Verzerrungstensors \mathbf{E} liegen nun vor. Man kann sich vorstellen, dass im Fall der Rechteckkavität Zwangsbedingungen durch die Haftung an der Dichtung entstehen. Daher ist es zweckmäßig, den Verzerrungstensor der Rechteckkavität aufzuteilen in Anteile $\mathbf{E}(\Theta, \alpha)$, die aus der chemischen Reaktion stammen und von Umsatz und Temperatur abhängen und aus einem Anteil \mathbf{E}_M , der aus den Zwangsbedingungen kommt:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_M + \mathbf{E}_{\Theta, \alpha} \quad (3.23)$$

Die hier relevanten Materialeigenschaften Steifigkeit und Querkontraktionszahl ändern sich während des Experimentes. Da diese Änderungen jeweils unbekannt sind, ist es nicht sinnvoll, \mathbf{E} über dem Verlauf des Experimentes angeben zu wollen. Vielmehr soll ausschließlich der Endzustand für $\alpha = 1 = \alpha_1$ betrachtet werden. Dann ist auch die Schwindung S bekannt, und es gilt $\mathbf{E}_{\Theta, \alpha} = S(\Theta, \alpha_1)\mathbf{I}$ mit dem Einheitstensor \mathbf{I} .

In diesem Abschnitt soll allgemein gelten, dass die Volumendehnung S die Summe der Elemente auf der Hauptdiagonalen des Verzerrungstensor \mathbf{E} ist, also die Spur (tr) von \mathbf{E} :

$$S = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} = \text{tr } \mathbf{E} \quad (3.24)$$

Diese Beziehung setzt geometrische Linearität, also kleine Deformationen, voraus, deren Gültigkeit hier angenommen werden soll. Die Gleichung (3.24) kann man in volumenndernde und volumenerhaltende Anteile zerlegen,

$$\mathbf{E} = \frac{1}{3} (\text{tr } \mathbf{E}) \mathbf{I} + \mathbf{E}^D \quad (3.25)$$

auf einen Anteil, der die Volumendehnung beschreibt

$$\mathbf{E}^V := \frac{1}{3} (\text{tr } \mathbf{E}) \mathbf{I} \quad (3.26)$$

und einen deviatorischen Anteil

$$\mathbf{E}^D := \mathbf{E} - \frac{1}{3} (\text{tr } \mathbf{E}) \mathbf{I}, \quad (3.27)$$

der alle Scheranteile beinhaltet.

Mit der Einführung der Volumendehnung kann man eine sehr kompakte Darstellung der Elastizitätsbeziehungen finden, die Herleitung ist in Abschnitt A.4 gegeben.

Bezogen auf das hier geschilderte Problem und unter Berücksichtigung der Beziehung $\mathbf{E}_M = \mathbf{E} - \mathbf{E}_{\Theta, \alpha_1}$ aus Gl. (3.23) sowie der Beziehung für den Kompressionsmodul $K = \frac{E}{3(1-2\nu)}$ kann nun die sehr kompakte Schreibweise in Tensornotation für die Spannung aus Deformation unter Annahme linearer Elastizität angegeben werden:

$$\mathbf{T} = K (\text{tr } \mathbf{E}_M) \mathbf{I} + 2G\mathbf{E}_M^D \quad (3.28)$$

Darin sind $\text{tr } \mathbf{E}_M = \text{tr } \mathbf{E} - \mathbf{E}_{\Theta, \alpha} = \text{tr } \mathbf{E} - 3S(\Theta, \alpha) = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} - 3(s_{nG} + \alpha_T \Delta T)$. s_{nG} wird eingesetzt, weil es sich hier um die Entwicklung interner Spannungen durch Schwindung nach Gelierung handeln soll, gemäß der bereits geschilderten Annahme, dass das Material vor der Gelierung Schwindung durch Nachfließen ausgleicht. Für den letzten Term gilt

noch $\mathbf{E}_M^D = \mathbf{E}^D$, weil der Anteil aus $\mathbf{E}(\Theta, \alpha) = S(\Theta, \alpha)\mathbf{I}$ einen rein hydrostatischen Anteil darstellt. Mit Gl. (3.27) kann man \mathbf{E}^D ausschreiben:

$$\mathbf{E}^D = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & 0 \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} - \frac{1}{3}(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}) = \begin{bmatrix} \frac{2\varepsilon_{11}-\varepsilon_{22}}{3} & \varepsilon_{12} - \frac{\varepsilon_{11}+\varepsilon_{22}}{3} & 0 \\ \varepsilon_{21} - \frac{\varepsilon_{11}+\varepsilon_{22}}{3} & \frac{-\varepsilon_{11}+2\varepsilon_{22}}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{-\varepsilon_{11}-\varepsilon_{22}}{3} \end{bmatrix} \quad (3.29)$$

Für den Fall der Hauptrichtung in der Rechteckkavität wird $\text{tr } \mathbf{E} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - 3(s_{nG} + \alpha_T \Delta T)$ und \mathbf{E}^D

$$\mathbf{E}^D = \begin{bmatrix} \frac{2\varepsilon_1-\varepsilon_2}{3} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{-\varepsilon_1+2\varepsilon_2}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{-\varepsilon_1-\varepsilon_2}{3} \end{bmatrix} \quad (3.30)$$

Die einzelnen Elemente σ_i mit $i = 1, 2, 3$ von \mathbf{T} können unter den folgenden Annahmen aufgeschrieben werden:

- Obige Gleichungen gelten für den Zeitpunkt, an dem das Experiment zu Ende ist. Die Probe tauscht nach der Temperung keine Wärme mehr mit der Umgebung aus, es herrscht Temperaturgleichgewicht und es liegt Vollvernetzung vor. Das Material wird für diese Abschätzung als isotrop elastisch angesehen
- ε_1 und ε_2 berechnen sich aus den gemessenen Werten. Es wird angenommen, dass sich diese Messwerte in Abhängigkeit der Randbedingungen einstellen. Zu den Randbedingungen gehören theoretisch auch die Steifigkeiten und Wärmedehnungen der Kavität. Für diese Abschätzung wird die Kavität jedoch als starr angenommen
- Geliert und vitrifiziert das Material bei derselben Temperatur, bei der der Schwindungsendwert im Anschluss an die Temperung, also am Ende des Experimentes bei Raumtemperatur, abgelesen wird, gilt $\Delta T = 0$: dann bleiben die obigen Gleichungen unbeeinflusst von thermischen Dehnungsanteilen, weil in erster Näherung angenommen wird, dass der Wärmeausdehnungskoeffizient für den Feststoff in Aufheiz- und Abkühlphase gleich groß ist und sich so die thermischen Dehnungen aus Aufheiz- und Abkühlphase gerade aufheben
- Treten Gelierung oder Vitrifizierung nicht bei derjenigen Temperatur auf, bei der der Schwindungsentwert abgelesen wird (hier: Raumtemperatur RT), gilt $\Delta T \neq 0$. Dann muss eine Temperaturdehnung berücksichtigt werden. Da für sehr hohe Temperaturnaturen $T_c > T_G$ Relaxation eintreten kann, wird die Vitrifizierungstemperatur T_{Vit} aus der Abkühlphase der Temperung gewählt. Für Vollvernetzung wird angenommen, dass gilt $T_{Vit} = T_G$, so dass gilt $\Delta T = T_G - RT$
- E-Modul E und Querkontraktionszahl ν sind Konstanten am Ende des Experimentes und haben die Werte für $\alpha = 1 = \alpha_1$. K und G werden aus den Werten für $\alpha = 1$ bestimmt
- die polymerphysikalisch wirksame Schwindung soll hier für jede Raumrichtung $s_{nG} = -0,15\%$ angenommen werden

- die Annahmen und Ergebnisse sind für den relativ kleinen Bereich um die Messstelle gültig

Für die Rechteckkavität erhält man dann:

$$\sigma_1 = K (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - 3 (s_{nG} + \alpha_T \Delta T)) + 2G \frac{2\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{3} \quad (3.31)$$

$$\sigma_2 = K (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - 3 (s_{nG} + \alpha_T \Delta T)) + 2G \frac{2\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{3} \quad (3.32)$$

$$\sigma_3 = K (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - 3 (s_{nG} + \alpha_T \Delta T)) - 2G \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{3} \quad (3.33)$$

Mit diesen Spannungen lässt sich nun eine Vergleichsspannung bestimmen. Die Vergleichsspannung nach Beltrami ist in [Kri14] für dasselbe Matrixsystem wie in in dieser Arbeit vorgeschlagen worden und hat gute Übereinstimmung mit gemessenen Werten geliefert. Daher soll sie auch hier zum Einsatz kommen. Sie berücksichtigt im Gegensatz zur bekannten Van-Mises-Vergleichsspannung die Querkontraktionszahl. Hier soll nach eigenen Messungen $\nu = 0,38$ gelten, vergl. Abb. A.8. Für $\nu = 0,5$ wären die Ergebnisse der Ansätze von Beltrami und van Mises identisch. Die Vergleichsspannung σ_V nach Beltrami lautet im Hauptachsensystem:

$$\sigma_V = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2 - 2\nu(\sigma_1\sigma_2 + \sigma_1\sigma_3 + \sigma_2\sigma_3)} \quad (3.34)$$

Sobald im weiteren Verlauf der Arbeit repräsentative Ergebnisse zur Verfügung stehen, werden die Gleichungen eingesetzt und auf die beschriebene Weise Vergleichsspannungen nach Beltrami angegeben.

3.1.4. Einfluss unterschiedlicher DMS-Typen und Fehlstellen

Der Vergleich zur Untersuchung des Einflusses möglicher Einflussgrößen auf des Messergebnis umfasst unterschiedlich große DMS, unterschiedliche Kavitäten sowie künstliche Fehlstellen.

Um den Einfluss unterschiedlich großer DMS auf das Ergebnis abzuwägen, sind DMS mit 6 mm, 3 mm und 1,5 mm Messgitterlänge eingesetzt worden. Etwa in der Mitte jeder Kavität befand sich ein DMS mit 6 mm Messgitter in einem Abstand von etwa 0,5 mm unterhalb eines DMS mit 3mm Messgitter, daneben ein DMS mit 1,5 mm Messgitterlänge in einem Abstand von 0,5 mm unterhalb eines DMS mit 3 mm Messgitterlänge.

Um den Einfluss der Fehlstellen auf das Ergebnis zu untersuchen, wurden an drei der sechs Messstellen (drei Kavitäten, in jeder Kavität vier DMS in zwei Stapeln) gezielt Luftblasen zwischen den Messgittern eingebracht, so dass nur ein Teil der Messgitter an Ober- und Unterseite mit Reaktionsharzmasse umschlossen war. Jedes Dilatationssignal ist mit dem zugehörigen Temperaturkorrekturpolynom korrigiert worden, die Korrekturpolynome unterscheiden sich für die unterschiedlichen DMS-Typen. Zwischen den beiden DMS-Stapeln befand sich der Temperaturfühler. In einer Anordnung in direkter Nachbarschaft zueinander konnte erwartet werden, dass die DMS die gleiche Dehnung messen. Es ergeben sich keine signifikanten Unterschiede zwischen den DMS mit 1,5 mm, 3 mm und 6 mm Messgitterlänge bis zur Aufheizung bei etwa 66 Stunden. Erst nach der Aufheizung zeigen die DMS unterschiedliche Signale, die noch nicht eindeutig verschiedenen

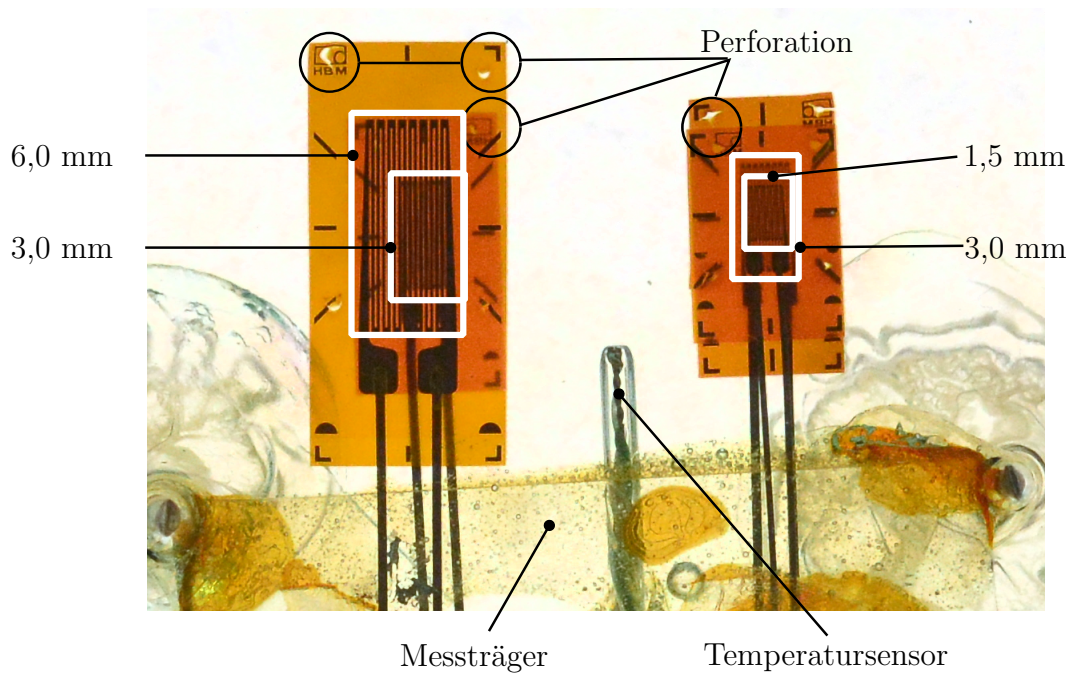


Abb. 3.15.: Messträger mit vier DMS zur Untersuchung der Empfindlichkeit unterschiedlicher DMS-Typen

physikalischen Effekten zugeordnet werden können. Die Temperaturen an den Messstellen liegen bei 75 Stunden im Bereich von $116,3\text{ °C} \pm 0,4\text{ °C}$. Einerseits hat die Temperaturkorrektur einen gewissen Einfluss auf die Signale, weil die Differenzen unabhängig von den Störungen durch Luftblasen zwischen bestimmten DMS nur im Bereich der hohen Tempertemperatur existieren. Andererseits zeigen die DMS mit der Bezeichnung „K2 1,5 mm“ und „K3 1,5 mm“ die betragsmäßig größten Abweichungen. Es kann im Bereich oberhalb der Proben- T_G während der Aufheizphase zu Störungen (Ableiten der Reaktionsharzmasse in der Sol-Gel-Gummi-Phase am DMS, Kriechen nach Vitrifizierung bei niedrigem Umsatz) kommen, auf die die kleinen DMS empfindlicher als die größeren DMS reagieren.

Dieses Experiment liefert den Nachweis, dass die DMS mit 3 mm Messgitterlänge gut reproduzierbar messen, unempfindlich gegenüber Fehlstellen sind und einen geringen Platzbedarf haben. Daher kommen sie im weiteren Verlauf zum Einsatz.

3.1.5. Fehlerabschätzung

Prinzipiell ist die Messung mit DMS sehr genau. Die Ungenauigkeit der Widerstandsänderung (DMS und Messverstärker) liegt gemäß Herstellerangaben im Bereich von $\pm 0,00007\%$ des Messwertes. Auch wenn sich die Widerstandsänderung mit einem sehr kleinen Fehler bestimmen lässt, unterliegen die DMS in der Regel einem Fehler durch ihre Querempfindlichkeit. Die hier eingesetzten DMS haben eine Querempfindlichkeit von $q = 0,1\%$. Daraus lässt sich nach [Hof87] (Abb. 7.5-2 ebenda) abschätzen, dass für

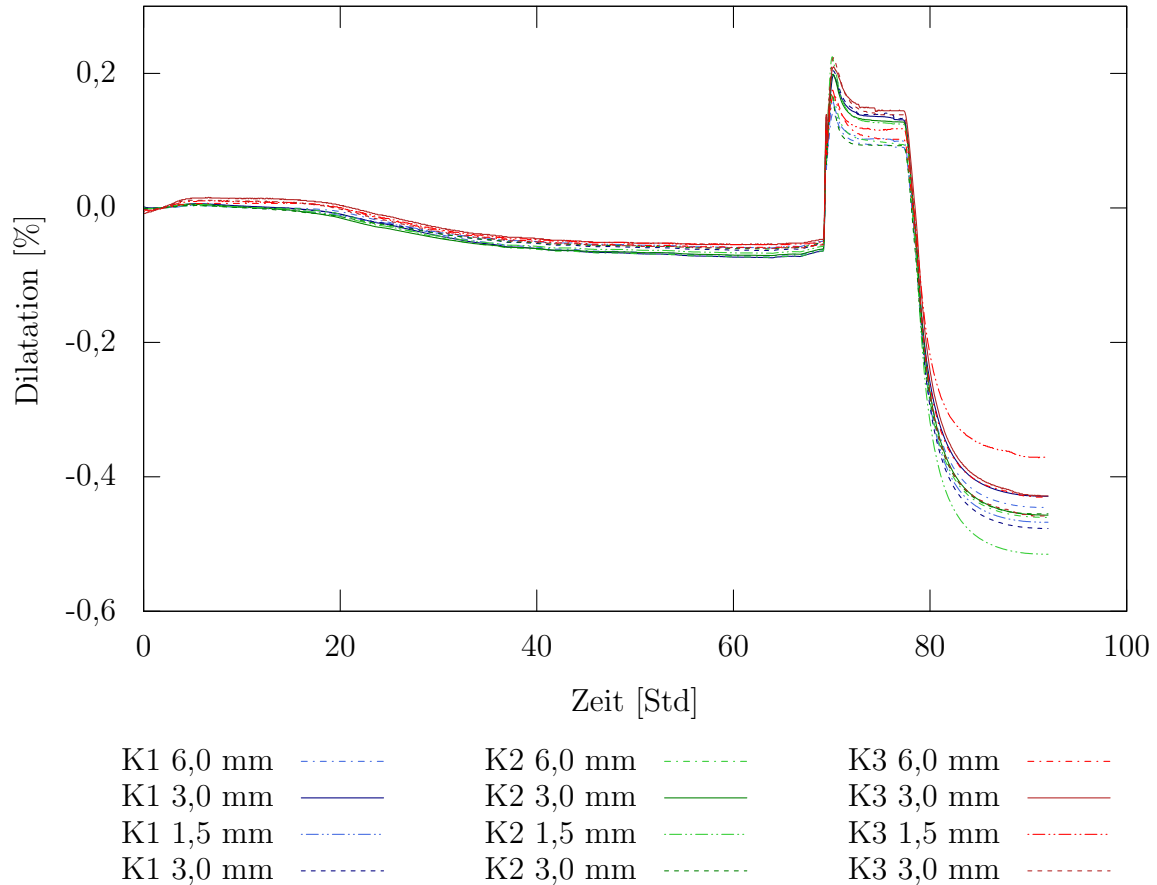


Abb. 3.16.: Vergleich unterschiedlicher DMS-Typen mit 1,5 mm, 3 mm und 6 mm Messgitterlänge in den drei Kavitäten K1, K2 und K3, Probe 1647

$\frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_c} = 1$ ein Korrekturfaktor von etwa $f_c = 0,98$ gilt. Die Korrektur des Messsignals $\varepsilon_{\text{mess}}$ erfolgt dann nach $\varepsilon = \varepsilon_{\text{mess}} \cdot f_c$. Damit berechnet sich beispielsweise für einen Messwert von $\varepsilon_{\text{mess}} = 0,4 \%$ eine Abweichung um $\varepsilon = \varepsilon_{\text{mess}} \cdot f_c = 0,004 \cdot 0,98 = 0,00392$ und damit eine absolute Messunsicherheit von $-0,008$ Prozentpunkten in diesem Beispiel. $f_c = 0,98$ gilt für alle Versuche. Dieser Fehler wird aufgrund seiner Größe vernachlässigt.

Eine gesonderte Fehlerquelle kann die Positionierung der DMS in der Kavität darstellen. Für die Versuche in runder Kavität sind die Rosetten auf einer Schablone gefertigt worden, um zu gewährleisten dass einerseits die Messgittermittelpunkte alle auf demselben Messradius ($r_m = 1,5 \text{ cm}$) zu liegen kommen und andererseits im korrekten, geforderten Winkel ausgerichtet sind.

Die Schablone ermöglicht auch die Markierung desjenigen Punktes, in dem sich die Verlängerungen der DMS-Messgitter treffen (Mittelpunkt des Kreises auf dem die Messgitter liegen). Dieser Mittelpunkt wurde dann bestmöglich über dem Mittelpunkt der runden Kavität ausgerichtet, der seinerseits ebenfalls mit einer Schablone markiert worden ist. Die Rosette ist nach ihrer Ausrichtung mit Klebstoff fixiert worden, so dass der durch Fehlpositionierung entstehende Fehler auf wenige Prozent des Messwertes geschätzt wird. Zudem handelt es sich hierbei um einen Fehler, der sich erst durch

Vergleich mit Erwartungswerten oder durch Überprüfung der Plausibilität zeigt. Letztere Prüfung ist im Rahmen der vorliegenden Arbeit eingesetzt worden: in einer runden Kavität ergibt sich ein gleichmäßiger Spalt zwischen der Kavität und der ausgehärteten Harzmasse, die sich auf einer Folie frei deformieren kann. Das muss bedeuten, dass die Harzmasse gleichmäßig geschwunden ist, also müssen sich auch die Dilatationswerte für alle drei DMS gleichmäßig entwickeln. Ist die DMS-Rosette nicht genau positioniert, kommt es zu einer Abweichung zwischen den drei Signalen. Unklar bleibt, welcher Teil einer Abweichung aus ungenauer Positionierung und welcher Teil tatsächlich aus nicht ganz gleichförmiger Deformation resultiert. Um so wichtiger ist die präzise Ausrichtung der Rosette in der Kavität, um dieses Problem zu minimieren. Auch eventuell auftretende Abweichungen durch auftretende Mischfehler können nicht berücksichtigt werden. Diese Fehlerquelle lässt sich jedoch sehr gut kontrollieren.

Da die Korrekturen dieser Fehler jedoch erstens klein sind und zweitens nicht zum grundlegenden Verständnis der Zusammenhänge der zeit-, temperatur- und umsatzabhängigen Entwicklung polymerphysikalischer Vernetzungsschwindung beitragen, werden sie hier nicht weiter betrachtet.

Der Temperaturgang ε_ϑ der DMS, also die Widerstandsänderung aufgrund von Temperaturänderungen, wird durch ein Korrekturpolynom korrigiert, ein Beispiel aus Versuch 1645 findet sich im Anhang in Abschnitt A.7.2

Eine weitere Fehlerquelle stellt die lineare Temperaturextrapolation für $T > 120^\circ\text{C}$ dar, die an der entsprechenden Stelle bereits diskutiert wurde (siehe dazu auch Abb. A.3 auf S. 154).

Vergleichbar sind die Ergebnisse nur, wenn die Umsätze auch vergleichbar sind. Für alle hier gezeigten Versuche lag der Umsatz bei Versuchsende bei über 93 % nach Gl. (2.1). Das heißt, dass maximal 7 % Umsatz und damit ebensoviel Schwindung nicht gemessen wurde. Tabelle A.1 im Anhang zeigt die erreichten Vernetzungsgrade. Aus Erfahrungswerten wird der Fehler bei der Bestimmung von T_G durch die DSC mit $\pm 2^\circ\text{C}$ angenommen. Einsetzen in die Gleichung (2.1) liefert eine Unsicherheit von $\Delta\alpha = \pm 0.025$ oder $\Delta\alpha = 2,5\%$ bei der rechnerischen Bestimmung des Umsatzes.

3.1.6. Diskussion grundlegender Zusammenhänge

Als exemplarisches Beispiel für die grundlegenden Zusammenhänge wird hier das Schwindungsverhalten in rotationssymmetrischer Kavität, also unter freier Deformation, diskutiert. Anhand der Ergebnisse können die Effekte

- exothermes Temperaturmaximum
- einsetzende Gelierung
- kontinuierlicher Schwindungsverlauf
- Endwert der Schwindung

interpretiert werden. Zunächst zeigen drei einzelne Abbildungen den Temperatur-Zeit-Verlauf, den Dilatations-Zeit-Verlauf sowie die Entwicklung des Drehmomentes bzw. das Einsetzen der Gelierung aus einem Rheometrie-Versuch. Eine Gesamtübersicht der drei Grafiken ist in Abb. A.4 im Anhang gezeigt.

Temperatur-Zeit-Diagramm. Im Temperatur-Zeit-Diagramm (Abb. 3.17) ist gut zu sehen, dass die Temperatur der Probe T_{Probe} bei einer Starttemperatur von etwa 30 °C durch exotherme Wärmeentwicklung eine Maximaltemperatur von 213 °C erreicht. Dieses

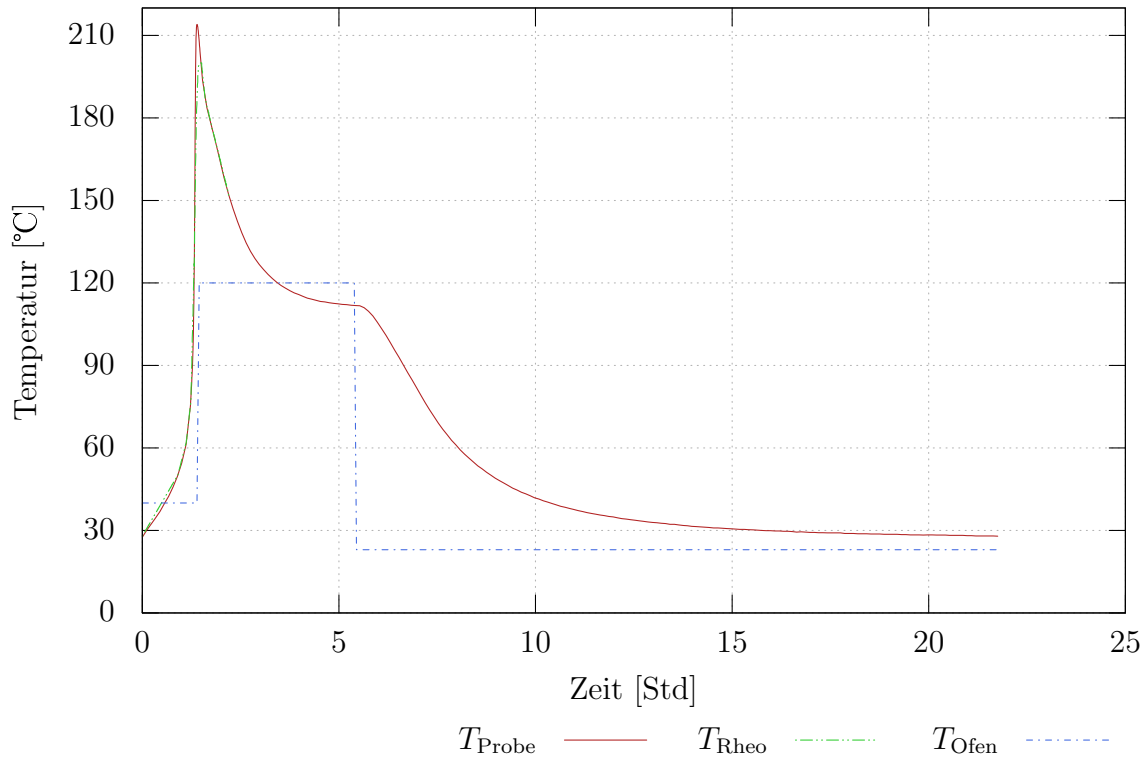


Abb. 3.17.: Temperatur-Zeit-Verlauf, Probe 1625

quantitative Verhalten hat sich bei allen Versuchen dieser Art gezeigt. Sobald die Maximaltemperatur erreicht war, ist die Vorgabe der externen Heizung auf 120 °C gesetzt worden, wie die Kurve T_{Ofen} zeigt. Wie lange sie braucht, um diese Temperatur zu erreichen ist zweitrangig, weil die Probe von ihrem exothermen Temperaturmaximum ($T_{\text{max}} > 120$ °C) nur sehr langsam abkühlt. Sie nähert sich asymptotisch der Temperatur von etwa 115 °C an. Dies ist die Temperatur, die der Wärmeschrank bei der Vorgabe von 120 °C erreicht. Die Kurve mit der Bezeichnung T_{Rheo} zeigt die Temperatur, die T_{Probe} nachgebildet ist und als Vorgabe für die Rheometrie-Messung dient, die später diskutiert wird. Hier ist sie dargestellt, um den direkten Vergleich zur Probentemperatur zu ermöglichen. T_{Rheo} erreicht nicht ganz 213 °C, weil eine interne Sicherheitseinstellung zum Schutz des Peltier-Elements im Rheometer greift, die $T_{\text{Rheo}} > 200$ °C verhindert.

Dilatations-Zeit-Verhalten. Abb. 3.18 zeigt die einzelnen Signale der DMS-Rosette nach Abb. 3.9 ε_a , ε_b und ε_c als Dilatation über der Zeit. Die Signale sind temperaturkompensiert, d. h. der Temperaturgang ε_ϑ der DMS ist aus den Rohdaten herausgerechnet worden. ε_ϑ bezeichnet die Widerstandsänderung des DMS-Messgitters mit der Temperaturänderung. Zu diesem Zweck gibt der Hersteller der DMS zu jeder Charge ein Korrekturpolynom an. Werden darin Temperaturen und die Länge der Anschlussbändchen

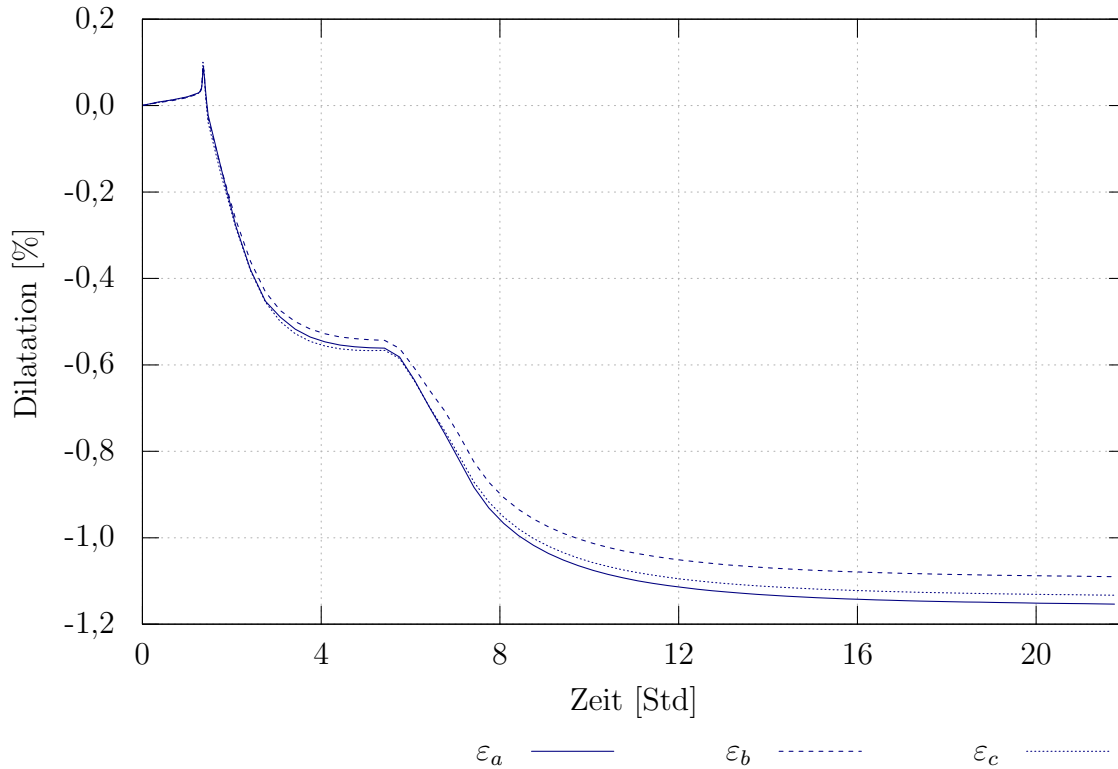


Abb. 3.18.: Dilatations-Zeit-Verlauf in runder Kavität bei freier Deformation, Probe 1625

eingesetzt, berechnet sich ein ε_ϑ , das vorzeichenrichtig von den DMS-Signalen abgezogen wird. Das Korrekturpolynom für die im hier gezeigten Versuch verwendeten DMS ist für den Temperaturbereich von -10 °C bis 120 °C definiert. Da die Temperatur jedoch höher stieg, wurde ab 100 °C linear extrapoliert, siehe dazu auch Abb. A.3 und Erläuterung im Anhang. Dadurch entsteht bei $T \geq 100\text{ °C}$ ein Fehler, der für die höchste Temperatur am größten ist. Da er ausschließlich im Temperaturbereich über 100 °C wirkt, Anfangs- und Endwert der Dilatation am aussagekräftigsten jedoch bei Raumtemperatur sind, kann er vernachlässigt werden. Dieser Fehler lässt sich durch die Wahl geeigneter Anfangsbedingungen ($T_0 \approx \text{RT}$ und kleinere Probenmenge zur Begrenzung der Exothermie) vermeiden, um zu erreichen, dass $T_{\max} \leq 120\text{ °C}$ gilt. Eine logarithmische Darstellung der x -Achse für diese Grafiken kann im Anfangsbereich ($t \lesssim 1$ Stunde) die Wirkungsweise des Korrekturpolynoms besser zeigen: obwohl die Temperatur bei $t = 1$ Stunde bereits um etwa 30 °C gestiegen ist, zeigen die Signale der DMS nur einen sehr geringen Ausschlag. Er resultiert aus der Wärmedehnung der DMS. Nur ihr Temperaturgang wird kompensiert, nicht ihre Längenänderung durch Temperaturdifferenzen. Abb. 3.19 zeigt ein unkompensiertes Signal, die Temperaturkompensation sowie das temperaturkompensierte Signal. Auf der sekundären Vertikalachse ist die Temperatur dargestellt. Man kann in dieser Darstellung erkennen, dass die Abweichung zwischen dem unkompensierten Messsignal und dem Temperaturgang ε_ϑ bei Raumtemperatur nahe 0 ist und für die Maximaltemperatur am größten. Entsprechend der Darstellung in Abb. 3.19 muss ε_ϑ von den unkompensierten Messsignalen subtrahiert werden. Im Abschnitt A.5 im Anhang ist noch der zur Abb.3.19

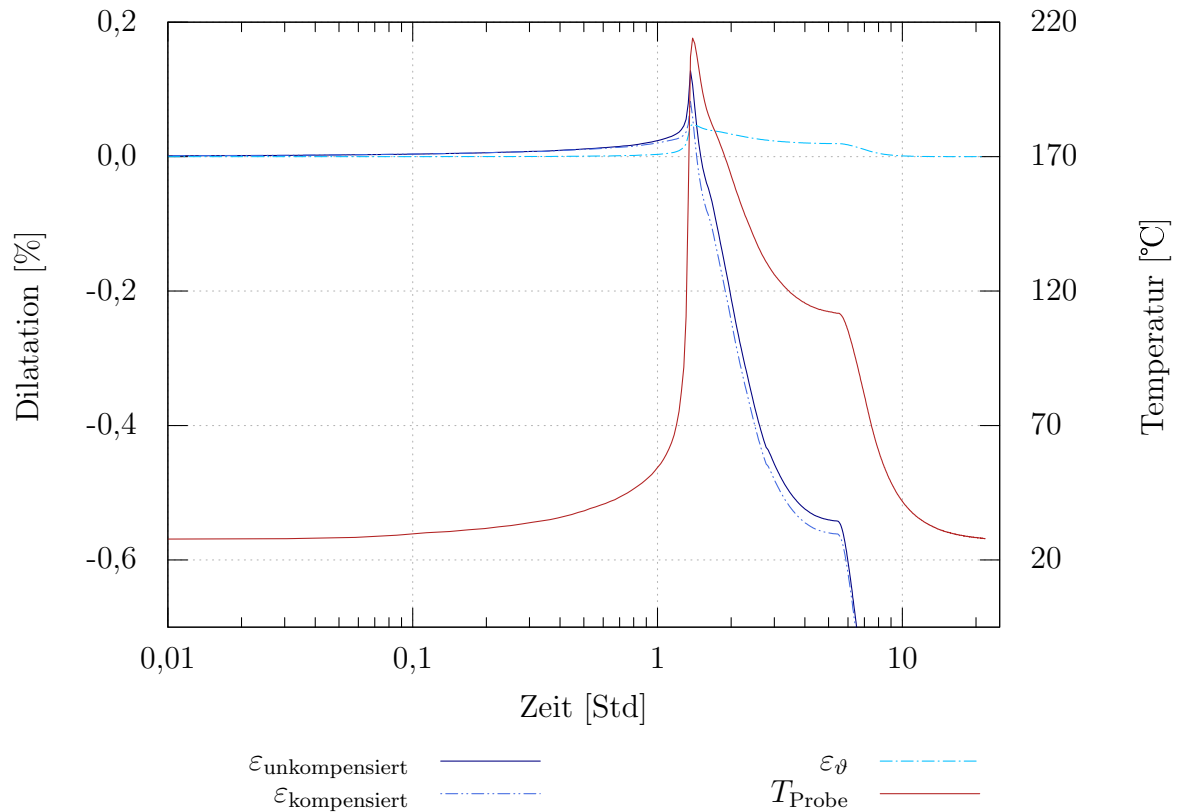


Abb. 3.19.: Zur Erklärung der Temperaturkompensation der DMS-Signale, Probe 1625

zugehörige Temperaturgang $\varepsilon_{\theta}(T)$ dargestellt. Dort findet sich auch ein exemplarisches Polynom, mit dessen Hilfe sich $\varepsilon_{\theta}(T)$ berechnen lässt.

Die Reaktionsharzmasse beginnt zur Zeit $t = 0$ sowohl chemisch zu schwinden, als auch sich mit steigender Temperatur auszudehnen. Ob sich diese Effekte aufheben oder nicht, ist nicht Gegenstand der Untersuchung. Vielmehr wird davon ausgegangen, dass die Reaktionsharzmasse nicht in der Lage ist, Spannungen aufzubauen, solange sie noch nicht fest genug ist, um den DMS zu deformieren. Bis sie dazu in der Lage ist, wird sie die chemische Schwindung durch lokal begrenztes (im Fall von Pasten) oder globales (bei Flüssigformulierungen) Fließen ausgleichen.

Abb. 3.18 zeigt dasjenige Verhalten, das die Überlegungen zur der Abb. 3.2 (Verhalten der einzelnen Schwindungsarten bei isothermer Härtung) erklärt haben. Die Temperatur der hier ausgewerteten Versuche kann wegen der exothermen Reaktion nicht als isotherm betrachtet werden. Daraus ergibt sich wieder die Überlagerung von Effekten aus Wärmedehnung in der Übergangs- und Feststoffphase und polymerphysikalischer Schwindung. Wird die externe Heizung abgeschaltet, befindet sich das Material in der festen Phase und die Abkühlung der Probe führt zu einer weiteren absoluten Zunahme der Dilatation nach etwa sechs Stunden.

Rheometrie-Zeit-Diagramm. Abb. 3.20 zeigt das Verhalten des Drehmoments M und der Normalkraft F über der Zeit aus einer Rheometriemessung und auf der se-

kundären Vertikalachse zusätzlich die Temperatur. Nimmt die Normalkraft aufgrund ein-

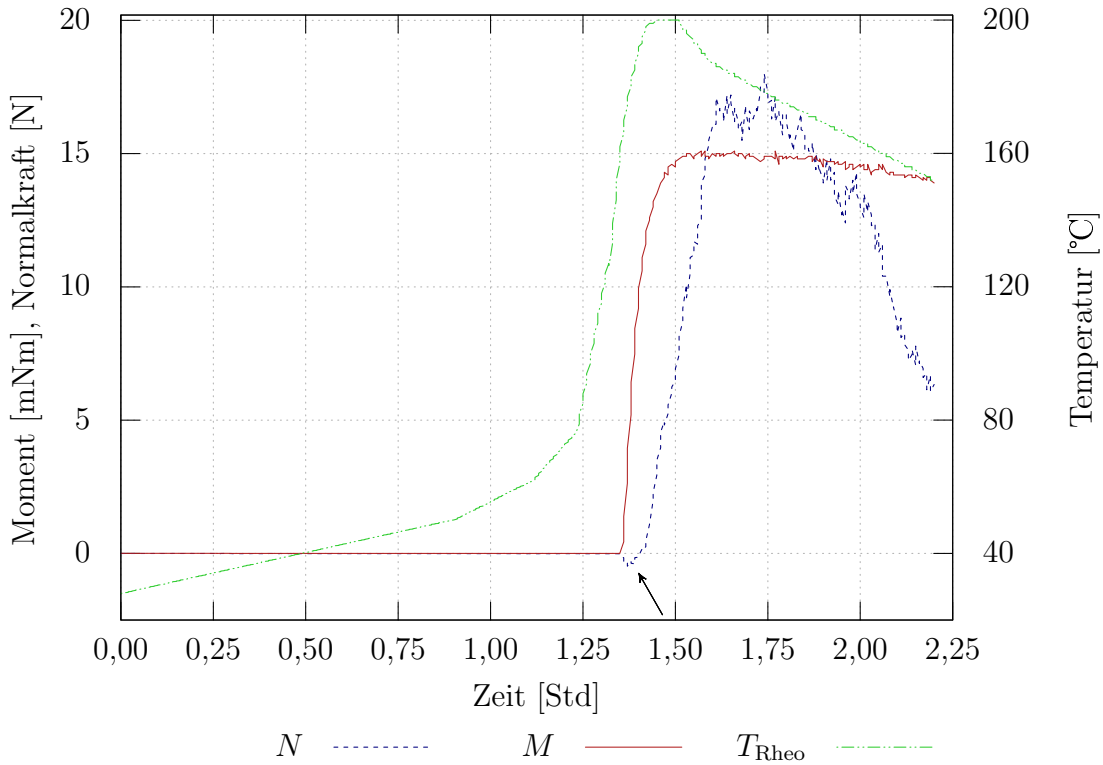


Abb. 3.20.: Gelierung über der Zeit, Temperaturprofil wie Probe 1625

setzender polymerphysikalischer Schwindung negative Werte an, handelt es sich um eine Zugkraft: der Stempel wird nach unten gezogen. Die Rheometer-Software zeichnet jeweils das Maximum des sinusförmigen Drehmomentes auf. Als Regelgröße und Eingangswert für die Rheometriemessung dient das in der Probe gemessene Temperatur-Zeit-Profil aus dem Dilatationsexperiment der Probe 1625 nach Abb. 3.17. Akzeptiert man die Annahme, dass das Material sich im Rheometer bei gleichem Temperaturprofil ähnlich verhält wie in der Kavität, lässt sich durch diese etablierte Methode der Zeitpunkt der physikalischen Kraftübertragung im Dilatationsexperiment nachvollziehen und mit dem Experiment im Rheometer synchronisieren, indem die Ergebnisse beider Versuche auf derselben Zeitachse aufgetragen werden. Aus der Messung wird ersichtlich, dass das Moment nach etwa 1,35 Stunden seinen deutlichen Anstieg zeigt – hier beginnt die Gelierung wirksam zu werden. Die Temperatur zu dieser Zeit liegt bereits deutlich über $T_{G,pot}$. Die Normalkraft entsteht bei dem Versuch der Rheometer-Regelung, die Spalthöhe h im Rheometer gegen Geometrieänderungen durch Schwindung konstant zu regeln. Die Normalkraft zeigt zunächst negative Werte. Hier scheint zeitgleich mit dem Anstieg des Moments Schwindung einzusetzen, die den Messstempel nach unten zieht. Bereits bei 1,4 Stunden gehen die Werte der Normalkraft in den positiven Bereich – die Wärmedehnung drückt nun den Messstempel nach oben.

Je höher die Temperatur, desto größer ist auch die Reaktionsrate, d. h. desto schneller beginnt die Gelierung und desto schneller ist die Gelierung auch abgeschlossen; dann

geht das Material in den Festkörperzustand über und die weitere Reaktion muss diffusionsdominiert ablaufen – mehr als 70% der reaktiven Gruppen sind umgesetzt. Die Reaktionsrate sinkt und in dieser Konfiguration im Schwindungs-Experiment reichen dann Wärmestrahlungs- und Wärmeleitungseffekte aus um die Temperatur sinken zu lassen. Danach hängen Moment und Normalkraft von der Temperatur ab. Nimmt die Temperatur ab, nimmt auch das Moment ab. Dieses kontraintuitive Verhalten ist in [WG93] dokumentiert worden. Daher gilt die Konzentration hier der zeitlichen Übereinstimmung von Ereignissen im Rheometrie- und dem Dilatationsversuch. Zur Verdeutlichung der zeitlichen Übereinstimmung sind in Abb. A.4 im Anhang, Abschnitt A.5 die zuvor einzeln beschriebenen Diagramme übereinander gezeigt.

Bei hohen Temperaturen, wie in diesem Versuch, durchläuft das Material den Gelbereich offenbar innerhalb einiger Minuten. Das Moment steigt von seinem Anfangs- auf den Maximalwert bei $t = 1,5$ Stunden innerhalb von etwa zehn Minuten.

Sowohl Normalkraft als auch Moment zeigen beide den Beginn der Gelierung an. Künftige Diagramme zeigen daher nur noch eine der beiden Größen. Die Wahl fällt auf das Moment, weil sein Anstieg während des Gelbereichs eindeutig und im Gegensatz zur Normalkraft ohne negative Werte verläuft. Eine spätere Interpolation der Messdaten mit kontinuierlichen mathematischen Funktionen, wie beispielsweise einer Exponentialfunktion, ist an so einer Kurve technisch leichter durchführbar. Auch ist die Regelung der Normalkraft nach Herstellerangabe weniger sensibel als die Regelung des Momentes, was auch die Erklärung für das Rauschen des Messsignals der Normalkraft ist.

Abb. 3.21 zeigt den Vergleich der hier entwickelten DMS-basierten in-situ Schwindungsmessung mit der etablierten Methode der Rheometrie. Bei $t = 1,35$ Stunden zeigen beide Methoden den Übergang in den Festkörperzustand an: das Drehmoment im Rheometer steigt an, die DMS zeigen die Schwindung durch negative Werte an. Der Anstieg im Dilatationssignal für $t < 1,35$ Stunden begründet sich in der Dehnung der DMS durch den Temperaturanstieg. Sobald der Festkörperzustand erreicht ist, treten zwei Effekte gleichzeitig auf: erstens verläuft die Reaktion nun auch diffusionsdominiert, was zu einem Temperaturabfall durch die kleinere Reaktionsrate als im flüssigen Zustand führt. Die DMS folgen der Wärmedehnung. Zweitens tritt noch Schwindung auf, die zu einer weiteren negativen Dilatation führt.

Dilatations-Temperatur-Diagramm. Abb. 3.22 zeigt die Dilatation über der Temperatur zur Gewinnung des Wärmeausdehnungskoeffizienten, prinzipiell über dem gesamten Temperaturbereich. Der Vergleich mit etablierten Dilatometrie-Methoden kann auch im Bezug auf den Wärmeausdehnungskoeffizienten zeigen, wie gut die Messung von Eigenschaften mit DMS in Reaktionsharzmassen funktioniert. Sinnvoll ist dies jedoch nur unter der Voraussetzung, dass Vollvernetzung vorliegt, dass also unter üblichen Gelierungs- und Vitrifizierungstemperaturen (ca. 40...60 °C) und nach anschließender Temperung bei üblichen Temperaturen ($T_c \approx 70$ °C) gilt $\alpha \geq 0,96$. Ist $\alpha \leq 0,96$ wird die noch auftretende polymerphysikalische Vernetzungsschwindung die Wärmeausdehnung durch Temperaturerhöhung teilweise kompensieren. Daher gehört zur Information, wie groß die Gesamtschwindung einer Reaktionsharzmasse sei, auch immer die Information welcher Vernetzungsgrad und welche Temperatur bei einer bestimmten Schwindung vorliegt. Wenn nicht explizit anders beschrieben, sind hier die Dilatationswerte bei maximalem Umsatz (vergl. Tab. A.1 im Anhang) und bei Raumtemperatur angegeben.

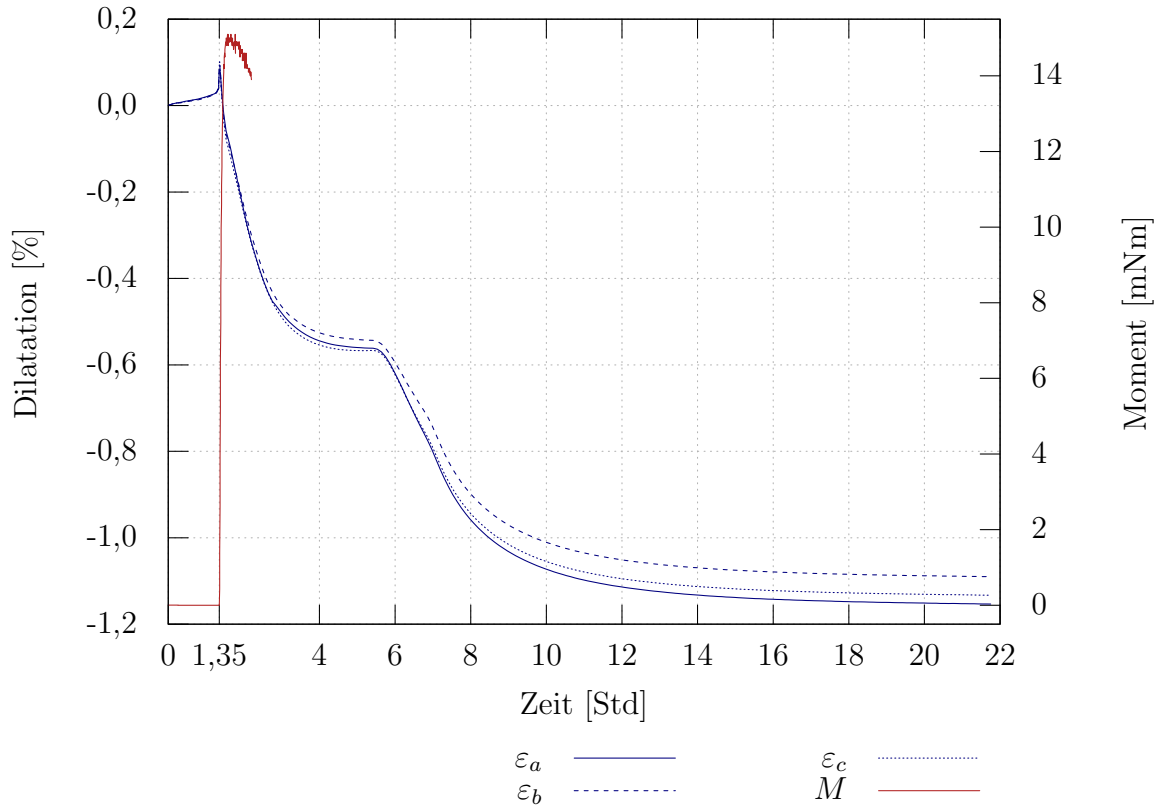


Abb. 3.21.: Gelierung und Dilatation über der Zeit, Temperaturprofil wie Probe 1625

Das Vorgehen zur Ermittlung von Wärmeausdehnungskoeffizient und Glasübergangstemperatur diskutiert Abschnitt 4.4 ab S. 119 anhand eines weiteren Experiments, das die Bedingungen der Temperaturführung, wie gerade beschrieben, besser erfüllt. Die Glasübergänge dieser mechanischen Versuche sind aufgrund des unterschiedlichen Messprinzips mit denen aus kalorimetrischen Versuchen (z. B. DSC) nicht vergleichbar.

Drehung des Hauptachsensystems. Abschnitt 3.1.3 beschreibt, wie sich die Hauptachsen aus den Messdaten für die rechteckige Kavität berechnen lassen und welcher Winkel zur Bezugsrichtung vorliegt. Die Bezugsrichtung ist in diesem Fall die vertikale x -Achse in der Rechteckkavität nach Abb. 3.11. In Abb. 3.23 sind zunächst die Dilatationswerte über der Zeit sowie die Temperaturkurve für eine Probe aus der Rechteckkavität gezeigt. Man erkennt, neben einer ausgeprägten Exothermie im Temperatursignal für $t \approx 3$ Stunden, eine erste Richtungsabhängigkeit der Dilatationssignale: das Signal des horizontal orientierten DMS ε_c zeigt eine geringe Änderung, das Signal des vertikal orientierten DMS ε_a zeigt die größte Änderung. Dieses Verhalten in horizontaler Richtung konnte so erwartet werden, weil das unmittelbar benachbarte Material auch schwindet, das daneben liegende Material ebenso. Das setzt sich so fort bis zur Anbindung des Materials am Rand der Kavität. In vertikaler Richtung hingegen kann das Material Schwindung durch Nachfließen zu Beginn der Reaktion ausgleichen. Aufgrund dieses Unterschiedes in vertikaler und horizontaler Richtung ist zu erwarten, dass sich der Winkel zwischen Bezugs- und Haupt-

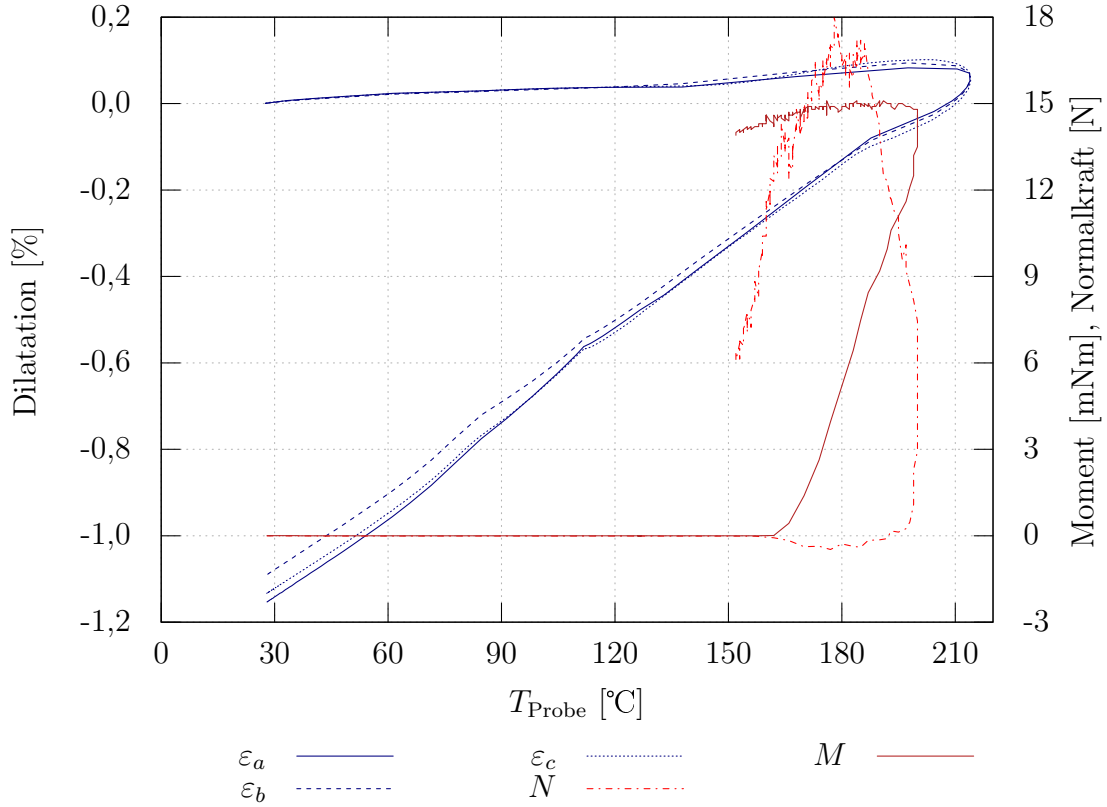


Abb. 3.22.: Dilatations-Temperatur-Verlauf, Probe 1625

dehnungssystem mit zunehmender Vernetzung und damit Behinderung des Nachfließens dreht. Abb. 3.24 stellt den Winkel zwischen dieser Bezugs- und erster Haupttrichtung dar. Er ist für den Beginn der Messung vor Gelierung ($t_{\text{Gel}} < 3,25$ Stunden) stark verrauscht. Die Informationen sind jedoch auch nicht weiter relevant, weil Gelierung und Vitrifizierung erst noch bevorstehen. Interessant ist, dass mit eintretender Gelierung das Rauschen aufhört. Dieses Rauschen ist der Eigenschaft der Funktion \arctan geschuldet, mit der die Drehung berechnet wird: für $\lim_{x \rightarrow \infty}$ gilt:

$$\lim_{x \rightarrow \pm\infty} \arctan(x) \rightarrow \pm \frac{\pi}{2} \quad \Rightarrow \quad \max \varphi \arctan(x) = \pm 90^\circ \quad (3.35)$$

Zur Erinnerung die Gleichung zur Berechnung des Drehwinkels φ des Koordinatensystems:

$$\varphi = \frac{1}{2} \arctan \frac{2\varepsilon_{12}}{\varepsilon_{11} - \varepsilon_{22}} \quad (3.36)$$

Vor einsetzender Gelierung und Vitrifizierung zeigen auch die DMS-Signale kein kontinuierliches Signal. Beispielsweise durch das Messrauschen der DMS vor Gelierung kann sich auch $\varepsilon_a \approx \varepsilon_c$ ergeben, womit der Nenner aus Gl. (3.36) gegen Null geht und damit die Bedingung aus Gl. (3.35) erfüllt. So kommt es einerseits zum diskontinuierlichen Signal des Winkels φ , andererseits lässt sich so auch erklären, warum mit einsetzender Gelierung ein kontinuierliches Signal einsetzt: Das Messsignal der DMS ist nun größer als ihr Messrauschen.

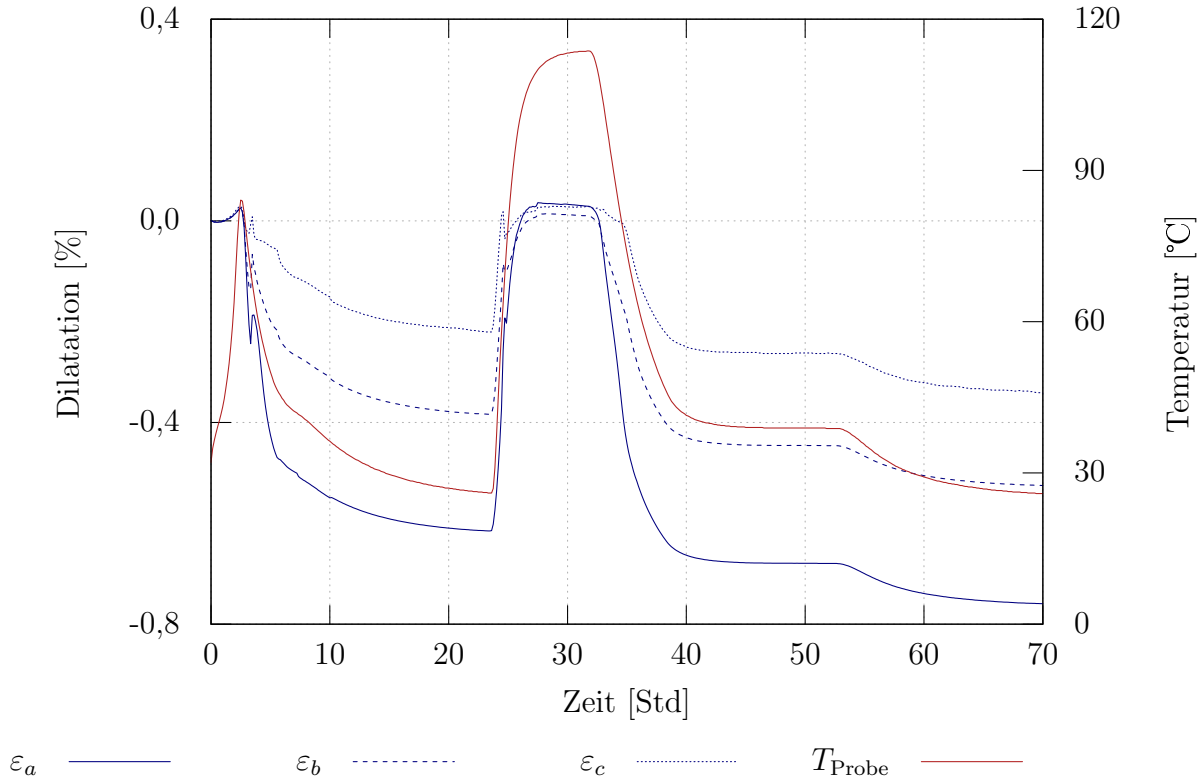


Abb. 3.23.: Dilatationen in der Rechteckkavität, Probe 1643

$\varepsilon_a \approx \varepsilon_c$ kann allerdings auch im weiteren Verlauf auftreten, dann zeigt φ ein lokales Maximum oder ein lokales Minimum. Es lässt sich reproduzierbar zeigen, dass diese lokalen Maxima mit dem Auftreten von Phasenübergängen wie Gelierung, Vitrifizierung oder dem erneuten Erweichen des Materials bei Temperaturzunahme korrelieren. Das ist plausibel, weil ein Phasenübergang wie die Materialerweichung oberhalb einer T_G dafür sorgen kann, dass sich das Material in x -Richtung leichter unterschiedlich deformiert als in y -Richtung, so dass die DMS-Signale sich überschneiden und wieder gilt $\varepsilon_a \approx \varepsilon_c$.

Für $t \approx 2,5$ Stunden zeigt Abbildung 3.24 die Anfangsphase, in der das Material als Flüssigkeit vorliegt. Das letzte lokale Maximum in der Anfangsphase für $t \approx 2,5$ Stunden kennzeichnet den Beginn der vitrifizierten, unvollständig vernetzten Phase, die bis zum Auftreten des lokalen Maximums bei $t \approx 24,6$ Stunden bestehen bleibt. $t \approx 25$ Stunden tritt in der Aufheizphase auf. Wahrscheinlich geht hier das Material wieder in seinen aufgeweichten Zustand über, so dass dieses lokale Maximum eine T_G anzeigt.

Abb. 3.25 zeigt die Drehung des Hauptachsensystems φ über der Temperatur. Wird φ über der Temperatur aufgetragen, lassen sich die Identifikation der charakteristischen Temperaturen wie Gelierungs-, Vitrifizierungs- und Erweichungstemperatur durch Betrachtung der lokalen Minima und Maxima noch etwas besser erkennen als im φ -Zeit-Diagramm. Zunächst ist eine abrupte Signaländerung während der exothermen Reaktion auffällig: bei etwa 85 °C ändert sich das Signal um fast 90°. Diese Signaländerung fällt zusammen mit dem Temperaturmaximum, siehe auch Abb. 3.23. Hier ist Die Bedingung nach Gl.

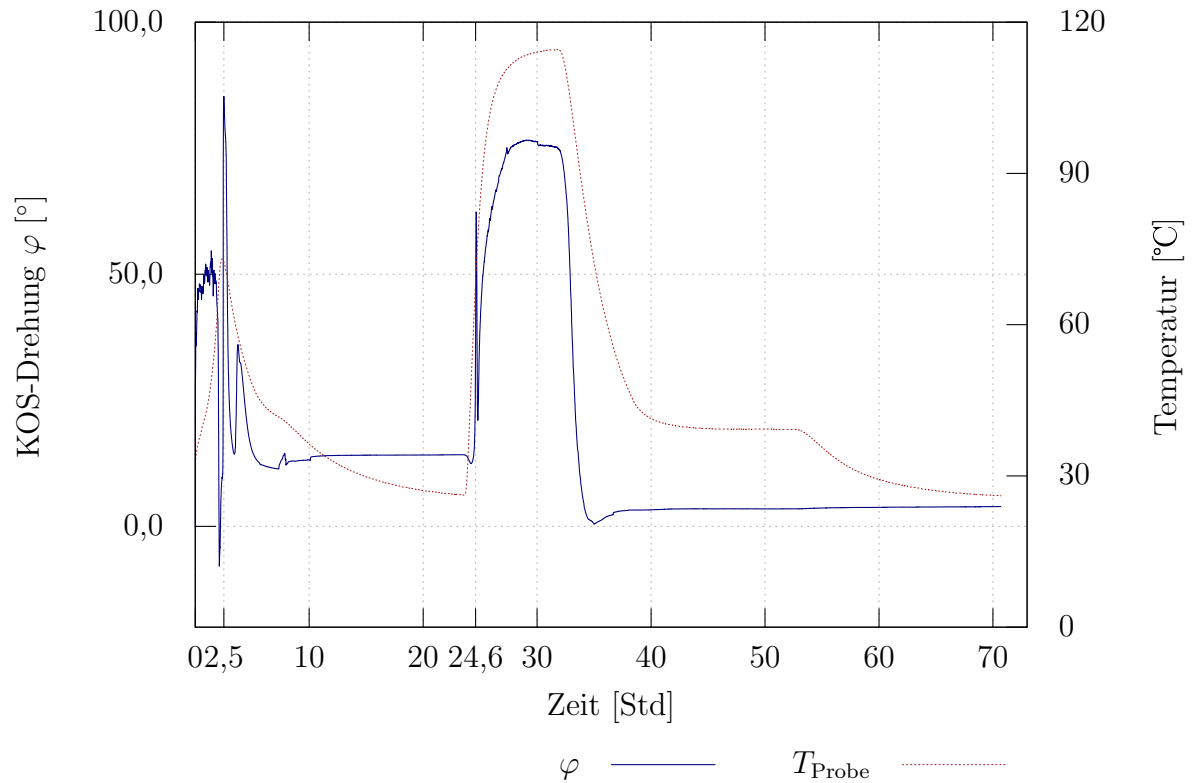


Abb. 3.24.: Drehung des Hauptachsensystems in rechteckiger Kavität, Probe 1643

(3.35) annähernd erfüllt. Während der Abkühlung tritt dann eine erneute Signaländerung bei etwa $T_{\text{Probe}} = 66^\circ$ auf. Auch bei der Aufheizung während der Temperung findet hier eine signifikante Signaländerung statt. Es wird vermutet, dass diese Signaländerung in der Aufheizphase zwischen 65°C und 78°C mit einer Erweichungstemperatur korreliert. Erweicht das Material bei Überschreiten einer bestimmten Temperatur, werden Deformationen erleichtert. So kann es auch zu einer Änderung der Differenz $\varepsilon_{11} - \varepsilon_{22}$ kommen, die sich dann gemäß Gl. (3.36) in eben solchen Signaländerungen zeigen.

Das Experiment endet mit $\varphi_{\text{Ende}} \approx 4^\circ$. Das Temperaturprofil in Abb. 3.25 ist das gleiche wie für Abb. 3.24. Die Hauptrichtung am Ende des Experimentes ist nahe Null, weil sich die Dehnungen gemäß der Steifigkeiten des umgebenden Materials ausgeprägt haben. Damit liegt die Achse der größten Dilatation in etwa in x -Richtung (siehe Abb. 3.11), weil in y -Richtung nur noch geringe Dilatation möglich ist, weil das unmittelbar benachbarte Material ebenfalls schwindet. So führt das Material in der Umgebung der Messstelle zu einer Verminderung der Dehnung in y -Richtung und hat daher einen vergleichbaren Effekt auf die Dilatation wie ein in y -Richtung sehr steifes Strukturbauteil bei guter Anhaftung.

3.1.7. Nachweis der Wiederholbarkeit der Messwerte

Zur Beurteilung der Wiederholbarkeit der Messwerte wurden Versuche mit zwölf runden Kavitäten vorbereitet. In jeder Kavität befand sich ein DMS im Zentrum. Bei identischer Befüllung der Kavitäten, Positionierung der DMS und Temperaturhistorie

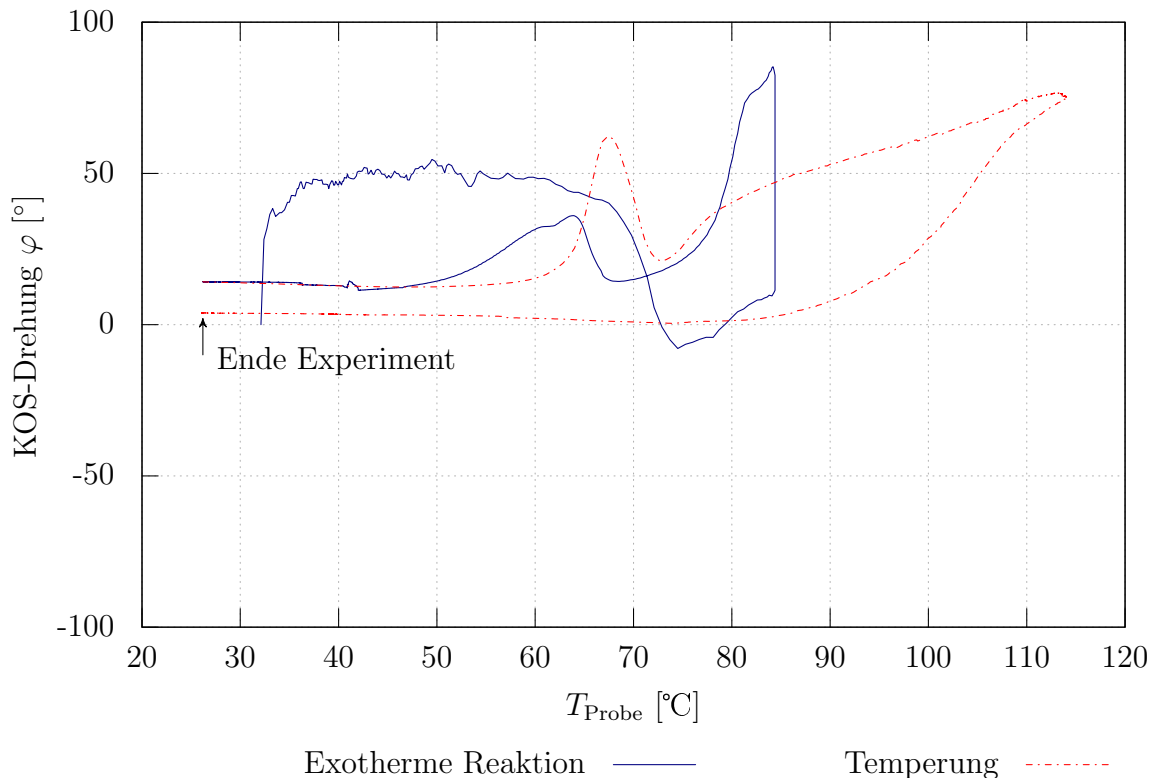


Abb. 3.25.: Drehung des Hauptachsensystems. Probe 1643

müssen sich identische Dilatationswerte einstellen. Die Standardabweichung dieser Endwerte soll auch für die folgenden Ergebnisse gelten. Tabelle 3.1 zeigt die zwölf Probennummern, die eingewogene Reaktionsharzmasse, die Dilatation nach 66 Stunden vor dem Einschalten der Heizung, die Dilatation nach Versuchsende bei 88 Stunden, den Wärmeausdehnungskoeffizienten α_T , die Glasübergangstemperatur T_G sowie den Umsatz nach Versuchsende. T_G und α_T sind, wie in Abschnitt 4.2.4 noch genauer beschrieben wird, aus dem Dilatations-Temperatur-Diagramm jeder Probe gewonnen worden, der Umsatz α ist mit der DSC gemessen.

Um die Wiederholbarkeit zu beurteilen, ist es erforderlich dass, für alle Kavitäten dieselben Randbedingungen herrschen: Probenmasse, Temperatur-Zeit-Verlauf, Wärmeübergang und Wärmestrahlung sowie Gelierung bei identischer Temperatur, hier Raumtemperatur, und die Einwaage der Kavitäten. Das Ziel, jede Kavität mit derselben Reaktionsharzmasse zu befüllen ist mit einer Abweichung von $\pm 6,5\%$ erreicht worden. Wie eingangs erläutert, beeinflusst diese Einwaage die Temperaturentwicklung durch Exothermie- und Wärmeleitungseffekte. Abb. 3.26 zeigt die Messungen, auf der die Werte in Tab. 3.1 beruht. Nach etwa 2 Stunden sind alle Signale softwareseitig auf Null gesetzt worden, um die Einschwingvorgänge während des Befüllens zu eliminieren: insgesamt ist die zwölfte Kavität etwa eine Stunde nach der ersten Kavität befüllt worden, etwa eine weitere Stunde verging bis alle Proben Temperaturgleichheit im Rahmen der Messgenauigkeit erreicht hatten. Das eingesetzte Bild in Abb. 3.26 zeigt die Dilatation über der Temperatur. Dem lässt sich entnehmen, dass für $23^\circ\text{C} < T < 24^\circ\text{C}$ Vitrifizierung bei niedrigem

Probennr.	Einwaage [g]	Dil. bei 66 Std. [%]	Dil. n. 88 Std. [%]	α_T [ppm/K]	T_G [°C]	α [%]
1	284	-0,091	-0,683	70,88	84,4	98,8
2	221	-0,091	-0,629	64,12	90,2	97,4
3	252	-0,092	-0,632	67,94	83,1	98,0
4	257	-0,088	-0,678	68,84	83,9	97,7
5	255	-0,1	-0,648	70,88	85,6	98,5
6	250	-0,076	-0,577	64,12	83,9	97,8
7	237	-0,091	-0,62	67,94	84,1	99,7
8	271	-0,088	-0,611	68,84	85,4	97,1
9	266	-0,086	-0,643	67,16	84,8	98,1
10	243	-0,079	-0,633	69,88	84,6	98,0
11	247	-0,07	-0,633	68,52	83,6	97,5
12	260	-0,082	-0,625	66,43	91,4	96,9
Std. Abw.	16,4	0,01	0,03	2,2	1,8	0,8
Mittelwert	253,6	-0,09	-0,63	68	84,8	98,0
Minimum	221	-0,1	-0,68	64,1	83,1	96,9
Maximum	284	-0,07	-0,58	70,9	90,2	99,7
Fehler [%]	6,5	9,4	4,4	3,3	2,2	0,8

Tab. 3.1.: Wiederholbarkeit, Standardabweichung und prozentualer Fehler

Umsatz eintritt, gekennzeichnet durch den beginnenden negativen Ausschlag auf der Dilatationsachse.

Der Referenzwert für die Wärmedehnung unterhalb T_G ist $\alpha_{T,Ref} = 63,81 \text{ ppm/K}$, ermittelt mit einer TMA (Mettler TMA 841e) am IKT Stuttgart. Die hier entwickelte Methode scheint also geringfügig höhere Wärmeausdehnungskoeffizienten zu liefern.

Unter Beachtung der Tatsache, dass bereits die Einwaage aller Proben einem Fehler unterlag und wie bereits erläutert die Masse die Messergebnisse durch Exothermie beeinflusst, kann der Messfehler von $\pm 9,4 \text{ %}$ nach 66 Stunden beziehungsweise $\pm 4,4 \text{ %}$ nach 88 Stunden als konservativ gelten. Wahrscheinlich wird er bei besserer Kontrolle der Randbedingungen kleiner ausfallen.

3.1.8. Temperaturmessung

Da die Temperatursensoren nach der Messung verloren sind, kommen Temperatursensoren vom Typ K zum Einsatz. Sie liefern eine Spannung aufgrund des Seebeck-Effekts [PPH05]. Er ist abhängig vom Ladungstransport in den Leitern und hängt also auch von Fehlstellen, Unreinheiten und Phasenübergängen der Leiter ab [Iwa+11]. Der Seebeck-Effekt beschreibt den Zusammenhang zwischen Spannungsänderung ΔV und Temperaturänderung ΔT und drückt sich durch den Seebeck-Koeffizienten S aus: $S = \frac{\Delta U}{\Delta T}$. Damit wird die Annahme akzeptiert, dass der Zusammenhang zwischen Temperatur- und Span-

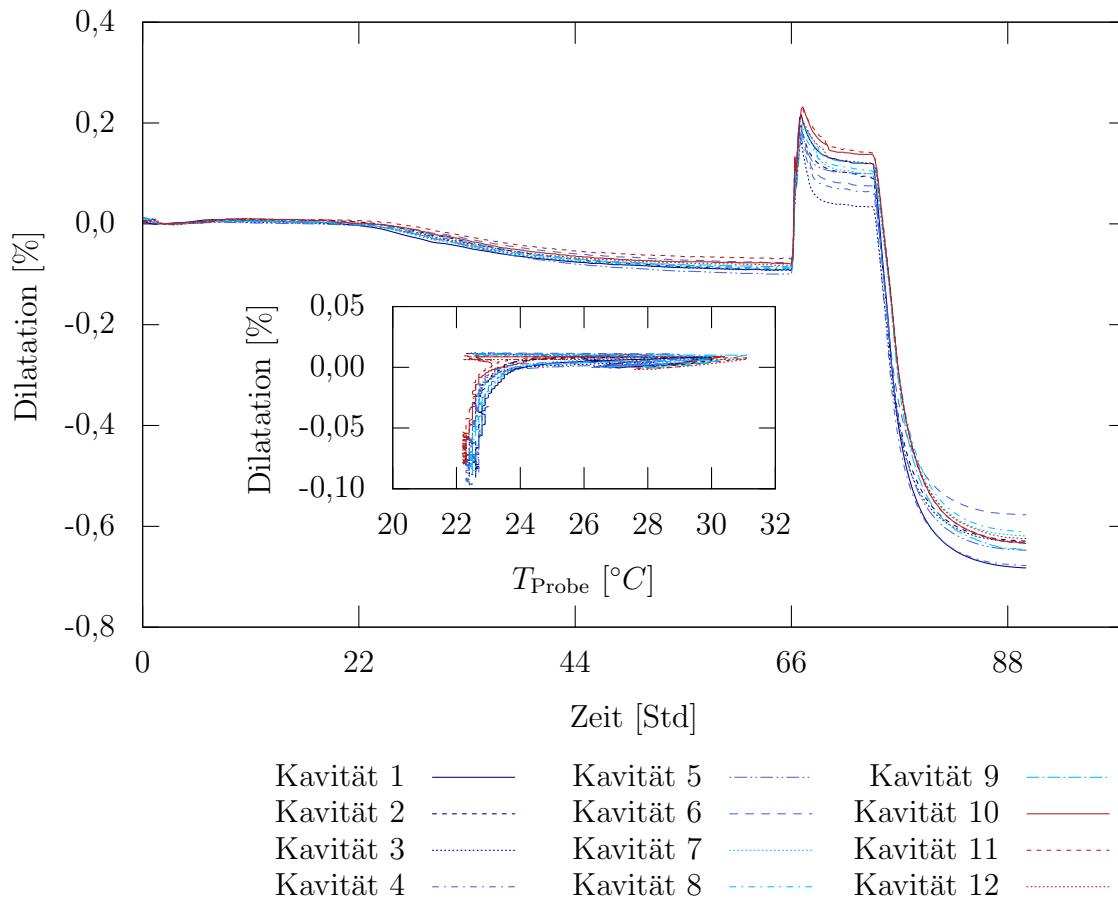


Abb. 3.26.: Wiederholbarkeit der Messwerte, Versuch 1646

nungsänderung linear sei. Temperatursensoren vom Typ K, Klasse 2 nach [EN14] wie hier eingesetzt, können prinzipiell einen Temperaturbereich $-40\text{ °C} < T \leq 1200\text{ °C}$ abdecken, für den die Linearisierung streng genommen jedoch nicht gilt [EN14]. Für den hier betrachteten Temperaturbereich von $20\text{ °C} < T \leq 200\text{ °C}$ soll die Annahme der Linearität gelten, weil laut [EN14] die Nichtlinearität der Typ K Sensoren vor allem im Temperaturbereich unterhalb von 0 °C signifikant wird.

Die Temperaturdifferenz ΔT besteht zwischen der Messstelle und der Vergleichsstelle [PPH05]. Bezogen auf die Messungen in dieser Arbeit befindet sich die Messstelle innerhalb der Probe, dort wo die beiden Leiter zusammen kommen. Die Vergleichsstelle ist der Anschluss der Leiter an das Messgerät. Die Temperaturdifferenz zwischen beiden Stellen liefert die Spannungsdifferenz ΔU , die das Messgerät verarbeitet.

[EN14] gibt auch an, dass für den Typ K der Klasse 2 eine Fehlergrenze von $2,5\text{ °C}$ besteht. Das bedeutet, der wahre Messwert kann auf $\pm 2,5\text{ °C}$ genau bestimmt werden.

Für den Fall dass $\Delta T = \Delta T(t)$, kommt eine zusätzliche Abhängigkeit von der Zeit hinzu: je größer die Rate der Temperaturänderung an der Messstelle, desto größer die Messunsicherheit.

Für die grundlegenden Zusammenhänge, die hier gezeigt sind, sind jedoch die Messunsicherheit der Temperatur und ihre Zeitabhängigkeit bei hohen Temperaturreaten von

untergeordneter Bedeutung. Einerseits sind hier die Absolutwerte der Schwindung bei Raumtemperatur angegeben, andererseits werden Ergebnisse bei hohen Temperaturraten nur qualitativ ausgewertet, wie beispielsweise in der Darstellung 3.25. Alle Absolutwerte der Schwindung sind temperaturkompensiert, also um die Widerstandsänderung der DMS durch Temperaturänderung korrigiert. Das zeigt bereits Abb. 3.19, diese Kompensation wird jedoch in Abschnitt 3.1.5, beispielsweise in Tab. A.3, und im Anhang in Abschnitt A.5 näher erläutert. Abb. A.3 lässt erkennen, dass die Messunsicherheit der Temperatur bei Raumtemperatur den Schwindungswert erst in der dritten Nachkommastelle beeinflusst.

Für die gleichmäßige Vernetzung der Reaktionsharzmasse im Bereich der DMS-Rosette ist es erforderlich, dass in diesem Bereich eine gleichmäßige Temperaturverteilung vorliegt. Um dies zu bestätigen, sind Experimente durchgeführt worden, die im Rahmen der Messgenauigkeit wie oben beschrieben die Gleichmäßigkeit der Temperaturverteilung um die DMS-Rosette prüfen. Eine Probe in rechteckiger Kavität und eine Probe in runder Kavität sind mit Temperatursensoren gemäß Abb. 3.27 ausgestattet worden. Die Tempe-

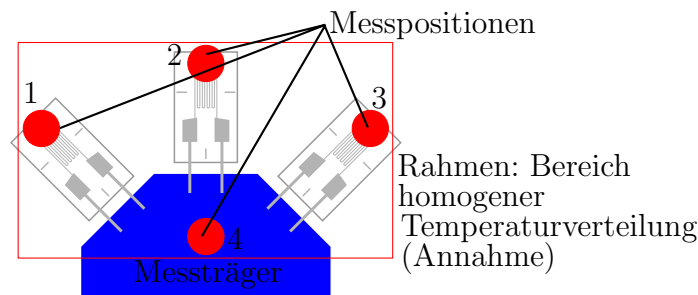


Abb. 3.27.: Versuchsanordnung zur Überprüfung der Temperaturverteilung

peraturverteilung wurde sowohl während der Aushärtung aufgezeichnet, als auch in einem weiteren Versuch zur Bestimmung der Abweichung der Sensoren voneinander. Dabei sollten die Zeiten so gewählt werden, dass am Ende isothermer Abschnitte Temperaturgleichheit im Rahmen der Messgenauigkeit vorliegt. Abb. 3.28 zeigt die Ergebnisse. Es zeigt sich, dass am Ende der isothermen Abschnitte nach knapp zwei Stunden vor der Aufheizung und bei etwa neun Stunden Temperaturgleichheit im Rahmen der Messgenauigkeit vorliegt. Hier sind auch die Abweichungen zwischen den Sensoren am geringsten, sie betragen maximal $1,1\text{ °C}$ für die Rechteckkavität und $0,7\text{ °C}$ für die runde Kavität. Die Abweichungen werden jedoch in der Aufheiz- und Abkühlphase größer. In der Aufheizphase beträgt die maximale Differenz zwischen zwei Sensoren für die Rechteckkavität $2,8\text{ °C}$, für die runde Kavität $1,7\text{ °C}$, in der Abkühlphase sind die Differenzen etwas kleiner als in der Aufheizphase. Im direkten Vergleich der Temperatursignale beider Kavitäten zeigt sich auch die thermische Trägheit der Rechteckkavität, verursacht durch die Glasplatten.

Das bedeutet, dass die gemessenen Abweichungen innerhalb der Messunsicherheit der verwendeten Sensoren liegen. Somit konnte nachgewiesen werden, dass die Temperaturverteilung und damit die Aushärtung im zunächst angenommenen Bereich der in Abb. 3.27 skizzierten Temperaturmessstellen im Rahmen der Messunsicherheit vergleichbar mit der Zeit verläuft.

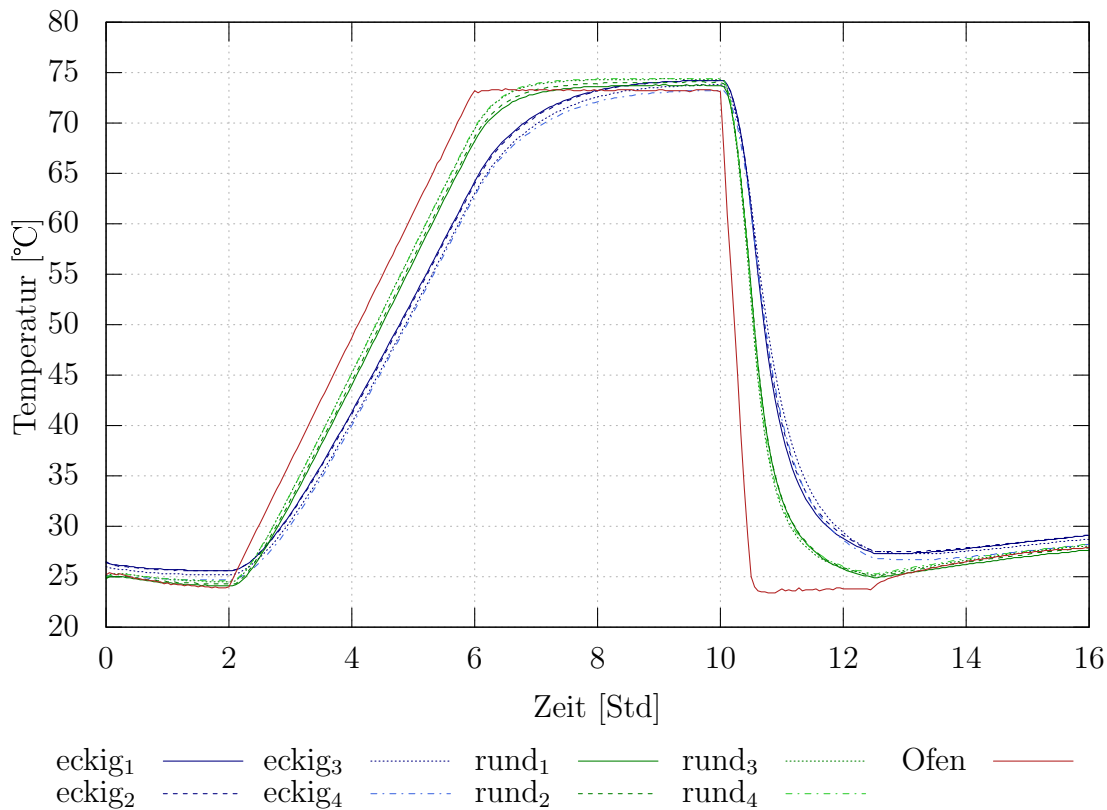


Abb. 3.28.: Messdaten zur Überprüfung der Temperaturverteilung

3.2. Rechnerische Abschätzung der Schwindung

Um die Entstehung der Schwindung während der Aushärtung abzuschätzen, wird hier ein Ansatz gewählt, der die Entwicklung der Eigenschaften Materialsteifigkeit und Schwindung an die Entwicklung des Umsatzes und damit an die Reaktionsrate koppelt. Auch hierfür liegen die Arbeiten von [HON09; ZSP02] zugrunde, die im Abschnitt 2.3.5 erläutert worden sind. Sie äußern sich in den folgenden Zusammenhängen, die erst die rechnerische Abschätzung ermöglichen:

- Umsatz und Schwindung korrelieren: $S(t) = \alpha(t)S(\alpha_1)$ (vergl. Abb. 2.15)
 - Umsatz- und Schwindungsrate korrelieren: $\dot{S}(t) = \dot{\alpha}(t)S$
 - Die Ableitung der Schwindung nach dem Umsatz ist konstant: $\frac{dS}{d\alpha} = C$ mit C : Konstante
- Gelierung setzt für unterschiedliche, aber ausreichend hohe Temperaturen bei sehr ähnlichen Umsatzwerten ein (vergl. [ZSP02] und Abb. 3.32 in Abschnitt 3.2). Ausreichend hoch bedeutet $T_{G,pot} - 20K \leq T_c \leq T_{G,pot}$, so dass Vollvernetzung möglich ist
 - Beginn der Gelierung ist dann abhängig von der Temperatur beziehungsweise vom Umsatz

Die Abschätzung wird zunächst für den Umsatzbereich aufgestellt. Für Ergebnisse im Zeitbereich ist eine Übertragungsfunktion $f(\alpha, t)$ (z. B. $f(\alpha, t) = \alpha(t)$) erforderlich.

Ziel dieser Abschätzung soll die Darstellung der Entwicklung eindimensionaler Dilatationen während der Aushärtung durch polymerphysikalische Vernetzungsschwindung und Wärmedehnung sein, durch die im weiteren Verlauf des Fertigungsprozesses interne Spannungen entstehen können. Im Rahmen dieser Abschätzung werden mathematische Funktionen gesucht, die in der Lage sind die Eigenschaftsänderungen zu zeigen. Für unbekannte Größen müssen plausible Annahmen getroffen werden. Dies gilt beispielsweise für die Entwicklung der Steifigkeit über dem Umsatz unter Berücksichtigung des Übergangs von flüssiger in die feste Phase. Erforderliche Annahmen dazu:

1. Homogenität und Isotropie

- Die eindimensionale Schwindung ist in allen drei Raumrichtungen gleich groß, d. h. Gl. (3.4) zur Umrechnung der Volumetrischen Schwindung S in den eindimensionalen Beitrag s ist gültig

2. In Anlehnung an die zeitliche Entwicklung des Drehmomentes im Rheometer wird sich im ersten Näherungsansatz auch die relative Steifigkeit entwickeln

- Die Rheologie liefert diejenigen Umsätze, bei denen Gelierung und Vitrifizierung eintreten, der Umsatz-Steifigkeits-Verlauf zur rechnerischen Abschätzung der Schwindung wird daran angepasst. Bis zur Gelierung ist die Steifigkeit Null, während der Gelierung steigt sie an, bis sie am Ende der Vernetzung ihren Endwert erreicht hat. Wie bei vielen natürlichen Prozessen soll auch hier zunächst eine verschobene Sigmoid-Funktion angenommen werden die sich asymptotisch ihrem Endwert nähert, siehe die Kurve „Steifigkeit“ in Abb. 3.29.

3. Für die Querkontraktionszahl soll näherungsweise gelten $\nu_{\alpha=0} = 0,5$ (inkompressible Flüssigkeit) und $\nu_{\alpha=1} = 0,38$, die sich aus der mechanischen Prüfung des vollvernetzten Materials ergibt. Wie bei der Steifigkeit wird angenommen, dass sich diese Änderung wahrscheinlich am markantesten während der Gelierung vollzieht, so dass auch für diese Änderung zunächst eine Sigmoidfunktion angenommen wird (siehe Abb. 3.29).

4. Allgemein liefert Schwindung einen dreidimensionalen Verzerrungszustand. Gemessen werden die Verzerrungen in den Versuchen hier jedoch nur in zwei Dimensionen, so dass für die dritte Dimension angenommen wird, dass die Verzerrung in der dritten Richtung genau so groß ist wie in den anderen beiden Richtungen. Bezogen auf die Versuche ist diese Annahme nur für die runden Kavitäten, in denen sich das Material in allen Richtungen frei deformieren kann, gültig. Für die Rechteckkavität wird angenommen, dass die Verzerrung in Dickenrichtung Null ist, weil das Material an den Wänden der Kavität haftet.

Abb. 3.29 zeigt, dass bis zum Einsetzen der Gelierung keine Steifigkeit existiert, die zu internen Spannungen führen würde, und dass die Querkontraktionszahl der einer inkompressiblen Flüssigkeit entspricht. Das Material ist nicht formstabil, kann nachfließen, baut keine polymerphysikalisch wirksame Schwindung auf und überträgt keine daraus resultierenden Kräfte. Es ist lediglich annähernd inkompressibel, d. h. es gilt in erster Näherung $\nu = 0,5$.

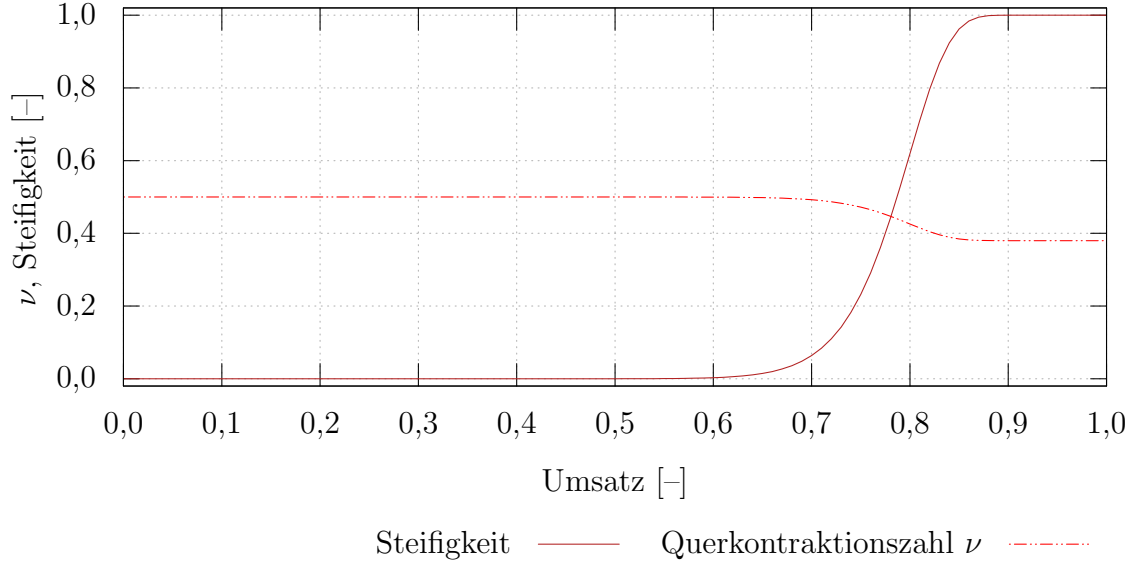


Abb. 3.29.: Abschätzung von Querkontraktionszahl und Steifigkeit während des Gelbereichs

Gesucht ist eine kontinuierliche Funktion, die das in Abb. 3.29 gezeigte Verhalten der entsprechenden Eigenschaften beschreibt. Gl. (3.37) zeigt beispielhaft für ein generisches Modell einen Exponentialansatz, die Gl. (3.38) ihre Skalierung zur Anpassung von Steifigkeit $\frac{M(\alpha)}{M_{\max}}$, Querkontraktionszahl und Schwindung nach Gelierung s_{nG} . Darin entsprechen $\alpha_0 = 0$ dem Umsatz zu Beginn und $\alpha_1 = 1$ dem Umsatz am Ende der Reaktion.

$$y(\alpha) = 1 - e^{(c_1 \alpha)^{c_2}} \quad (3.37)$$

$$\nu(\alpha) = 0,5 - y(\alpha)(\nu(\alpha_0) - \nu(\alpha_1)) \quad (3.38)$$

Da innere Spannungen erst nach eintretender Gelierung entstehen können, ist also derjenige Anteil der Gesamtschwindung von Relevanz, der dies zulässt. Gl. (3.37) wurde an die Erkenntnisse aus Rheometrie- und Kalorimetriemessungen so angepasst, dass sie die Entwicklung von $\frac{M(\alpha)}{M_{\max}}$ entsprechend darstellt: $\frac{M(\alpha=0)}{M_{\max}} = 0$, $\frac{M(\alpha_{\text{Gel}})}{M_{\max}} > 0$, $\frac{M(\alpha=1)}{M_{\max}} = 1$: $\frac{M(\alpha)}{M_{\max}}$ steigt mit der Gelierung auf seinen Endwert 1 an, die Gelierungsinformation liefert die rheometrische Messung.

Für die rechnerische Abschätzung der Schwindung nach Gelierung $s_{\text{nG}}(\alpha)$ wird für die Gesamtvolumenschwindung $S(\alpha)$ gemäß Abb. 2.15 angenommen, dass es eine lineare Beziehung zwischen Schwindung und Umsatz gibt, dass also die Umsatz-Zeit-Darstellung äquivalent mit der Schwindung-Zeit-Darstellung ist, wenn die Schwindung auf 1 normiert wird. Anders ausgedrückt: das Schwindungs-Inkrement der auf 1 normierten Schwindung zu einem beliebigen Zeit-Inkrement ist genau so groß wie das Umsatz-Inkrement im selben Zeit-Inkrement – und zwar für $\alpha_0 \leq \alpha \leq \alpha_1$. Die Annahme ist plausibel, wenn man sich die Definition der Schwindung nach Abschnitt 2.3.4 vor Augen hält: die Summe der Partialvolumina von Harz und Härter ist größer als das Volumen des ausgehärteten Gemisches, weil mit jeder neuen chemischen Bindung (also mit jedem Umsatzinkrement) der Platzbedarf des Makromoleküls entsprechend abnimmt und das Materialvolumen schwindet.

Gleichung (3.39) berechnet die Volumenschwindung und setzt ebenfalls die Gültigkeit der linearen Beziehung zwischen Schwindung und Umsatz voraus. Auf diese Weise wird deutlich, dass zu jedem Umsatzinkrement ein Schwindungsinkrement gehört und dass das Schwindungsinkrement analog zum Umsatzinkrement mit zunehmendem Umsatz kleiner wird. Die Schwindung nach Gelierung $s_{\text{nG}}(\alpha)$ berechnet sich nun durch das Produkt aus Schwindungsinkrement und $\frac{M(\alpha)}{M_{\text{max}}}$ nach Gl. (3.40):

$$S(\alpha) = S(\alpha_1)\alpha \quad (3.39)$$

$$S_{\text{nG}}(\alpha) = S_{\text{nG}}(\alpha_1) \frac{M(\alpha)}{M_{\text{max}}} \quad (3.40)$$

$S(\alpha_1)$ kann dabei ein Literaturwert sein. Für die Rechnung hier wurde für die volumetrische Gesamtschwindung $S(\alpha_1) = 5,1\%$ abgeschätzt. Eine Übersicht über das Vorgehen

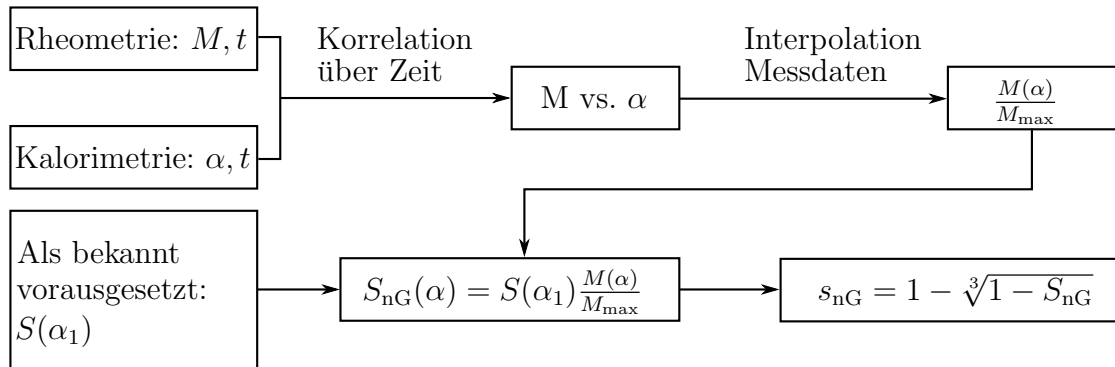


Abb. 3.30.: Rechnerische Abschätzung der Schwindung über dem Umsatz

bietet Abb. 3.30. So lässt sich die Schwindung als Funktion der Vernetzung mit relativ wenig Aufwand abschätzen.

Anwendung der Vorgehensweise

Zur Anwendung der Gleichungen (3.40) muss die Entwicklung der Steifigkeit, also die Funktion $\frac{M(\alpha)}{M_{\text{max}}}$, bekannt sein. Da weder die wahre Entwicklung der Materialsteifigkeit noch der Zug-E-Modul sowohl über der Zeit als auch über dem Umsatz bekannt sind, soll stattdessen die Entwicklung des rheologischen Drehmomentes betrachtet werden. Dabei wird die Annahme akzeptiert, dass das Moment in erster Näherung stellvertretend die Entwicklung der Materialsteifigkeit über der Zeit zeigt. Es muss also zunächst das Drehmoment über der Zeit $M(t)$ bestimmt werden. Um schließlich die Drehmomententwicklung über dem Umsatz angeben zu können, ist auch die Bestimmung des Umsatzes über der Zeit $\alpha(t)$ unter denselben Bedingungen (Temperatur, vergleichbare Dauer bis zum Einsetzen der Probe ins jeweilige Messgerät) wie die Bestimmung von $M(t)$ erforderlich. Im Anschluss können beide Darstellung über ihre jeweiligen Zeitachsen miteinander verglichen und dargestellt werden.

Ermittlung von $\alpha(t)$ und $M(t)$. Enthalpie-Messungen sind zur Charakterisierung des Umsatz-Zeit-Verhaltens $\alpha(t)$ am Referenzsystem isotherm bei vier unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt worden. Abb. 3.31 zeigt die Entwicklung des Umsatzes und den

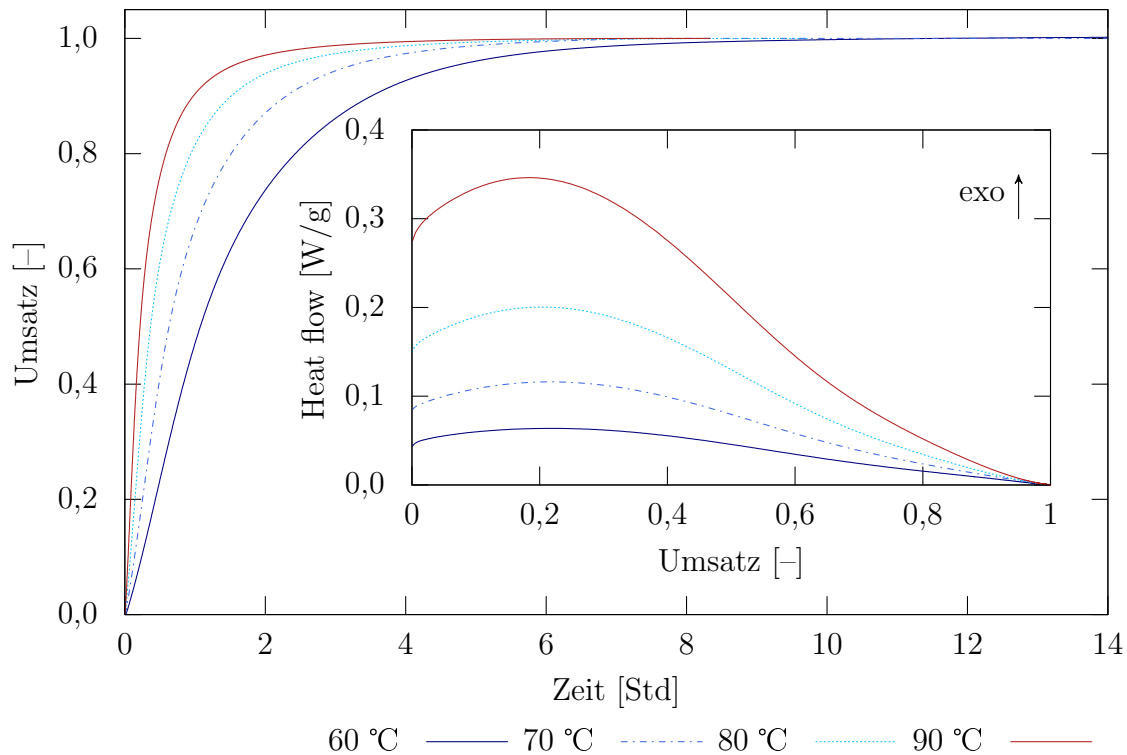


Abb. 3.31.: Umsatz über Zeit und Wärmefluss über Umsatz für unterschiedliche Temperaturen

Wärmefluss über der Zeit in der bekannten Darstellung: für hohe Temperaturen wie z. B. 90 °C kommt es zu früheren Zeiten zu hohem Umsatz als bei niedrigeren Temperaturen (z. B. 60 °C), der Wärmefluss verhält sich ebenfalls erwartungsgemäß.

Mit dieser Umsatz-Zeit-Entwicklung lässt sich das Moment über dem Umsatz angeben, wenn die Drehmomentmessung bei den gleichen Temperaturen wie die Umsatz-Entwicklungen gemacht wurden und man die Annahme akzeptiert, dass der Umsatz aus der DSC-Untersuchung auch für die Umsatzentwicklung der Rheologie-Messung gültig ist. Über die Synchronisation der Zeitachsen beider Messungen lässt sich dann das Moment über dem Umsatz darstellen. Dieses Vorgehen ist auch in Abb. 3.30 dargestellt. Auf diese Weise erhält man eine Abschätzung, wie sich die Materialsteifigkeit $\frac{M(\alpha)}{M_{\max}}$ über dem Umsatz entwickeln könnte.

Man erkennt in Abb. 3.32, dass das Moment M mit zunehmender Messtemperatur bei niedrigeren Umsätzen ansteigt und so den Beginn der Gelierung markiert. Die Grenzen des Anstiegs sind jedoch eng. Dass die einsetzende Gelierung in Grenzen temperaturunabhängig ist, haben frühere Veröffentlichungen bereits gezeigt (z. B. [ZSP02]).

Ermittlung von $\frac{M(\alpha)}{M_{\max}}$. Die Entwicklung der Steifigkeit $\frac{M(t)}{M_{\max}}$ und des Umsatzes $\alpha(t)$ ist nun bekannt, so dass zur Verwendung der Gl. (3.40) lediglich die Ermittlung einer geeig-

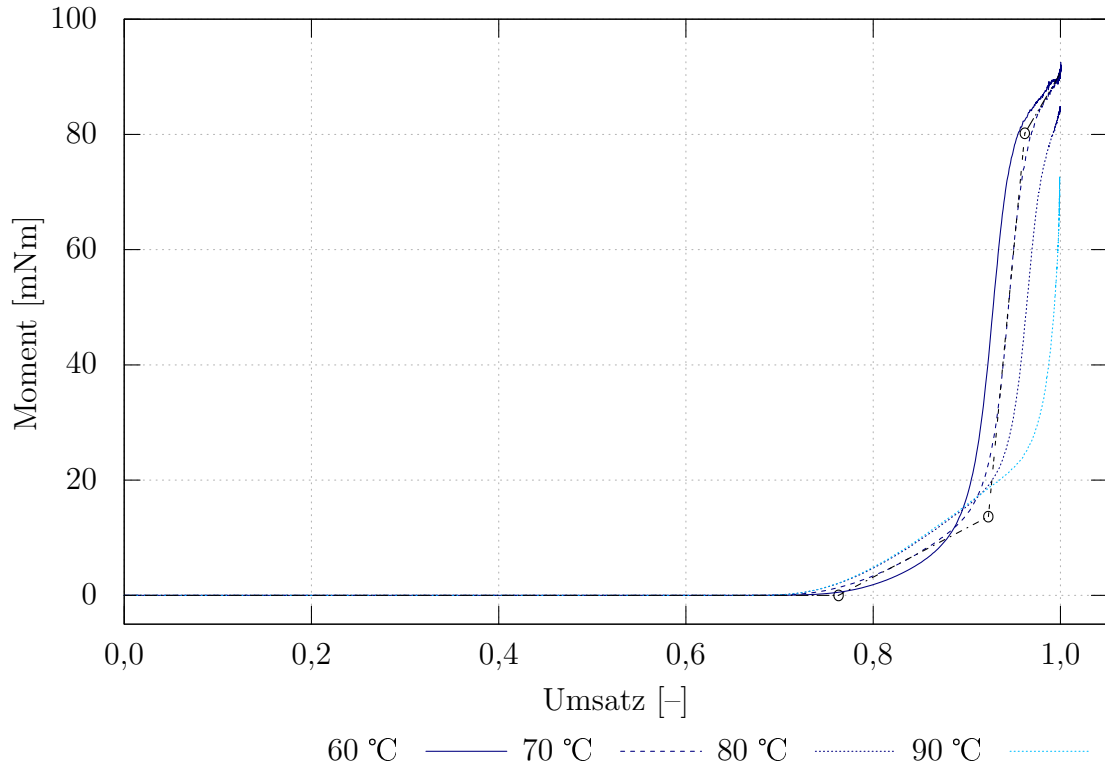


Abb. 3.32.: Moment über Umsatz bei unterschiedlichen Probertemperaturen

neten kontinuierlichen Funktion $\frac{M(\alpha)}{M_{\max}}$ erforderlich ist. Abb. 3.32 zeigt für den Verlauf von M vs. α für die drei niedrigeren Temperaturen ein Verhalten, das sich durch vier Geraden beschreiben lässt. Besonders gut zu erkennen sind sie für die 70 °C- und die 80 °C-Messung, die 90 °C-Messung würde auch mit drei Geraden auskommen – die dritte und vierte Gerade fallen hier zusammen. Die erste Gerade beispielsweise der 70 °C-Messung läuft von $\alpha = 0$ bis etwa $\alpha \approx 0,75$, die zweite Gerade von $\alpha \approx 0,75$ bis $\alpha \approx 0,92$, die dritte Gerade von $\alpha \approx 0,92$ bis $\alpha \approx 0,96$ und die vierte Gerade von $\alpha \approx 0,96$ bis $\alpha = 1$. Die 70 °C-Kurve wurde gewählt, weil diese Temperatur auch für die Temperung von Rotorblättern oft eingesetzt wird. Die Schnittpunkte der vier Geraden sind in Abb. 3.32 durch drei Kreise gekennzeichnet. Im Übergang von flüssiger zu fester Phase ($\alpha > 0,7$) kommt es im Bereich der Vitrifizierung ($\alpha \approx 0,92$) zu einer Steigungsänderung, die für jede Temperatur charakteristisch ist. Ein einfacher Exponentialansatz (z. B. nach Gl. (3.37)) kann dieses Verhalten im Gel-Glas-Übergang nicht ausreichend präzise beschreiben, siehe zum Vergleich Abb. 3.29. Eine solche Gleichung scheint daher ungeeignet für die Darstellung der hier gemessenen Eigenschaften. Um für $\frac{M(\alpha)}{M_{\max}}$ eine kontinuierliche Funktion zu erhalten, werden die gemessenen Daten mit einem Spline interpoliert. Splines haben den Vorteil, dass sie in Abhängigkeit der Stützstellenanzahl n prinzipiell jeden Punkt der Messkurven abbilden können, indem $n - 1$ Polynome einer zu wählenden Ordnung aneinandergereiht werden, so dass auch die Abweichungen zwischen Messdaten und Interpolation (Residuen) sehr klein werden. Der Nachteil, dass Splines wie hier angewandt mit mehreren hundert Stützstellen und damit der Vielzahl einzelner Polynome eigentlich nur noch maschinen-

interpretierbar sind und daher nicht mehr als kontinuierliche Funktion gelten können, wird hier zugunsten des erwähnten Vorteils akzeptiert. Dieses Vorgehen ist nicht geeignet, um Vorhersagen zu treffen, sondern lediglich zur Interpolation gemessener Daten. Zur Beurteilung der Interpolationsqualität durch die Residuen siehe Abschnitt A.6.3 im Anhang.

Die berechnete, eindimensionale Schwindung s_{nG} nach Gl. (3.40) zeigt Abb. 3.33 für die vier Temperaturen, mit denen das Drehmoment M gemessen und für die jeweils ein $\frac{M(\alpha)}{M_{\max}}$ ermittelt wurde. Auch die Erwartungen gem. Abb. 3.8 bzw. Gln. (3.3) („1-dim. erw. nG“, eindimensionale erwartete Schwindung nach Gelierung) und (3.39) („1-dim. erw. ges.“, eindimensionale erwartete Gesamtschwindung) ist abgebildet. Das eingesetzte Bild ist eine Vergrößerung des interessanten Bereichs der berechneten Kurven für $\alpha > 0,5$.

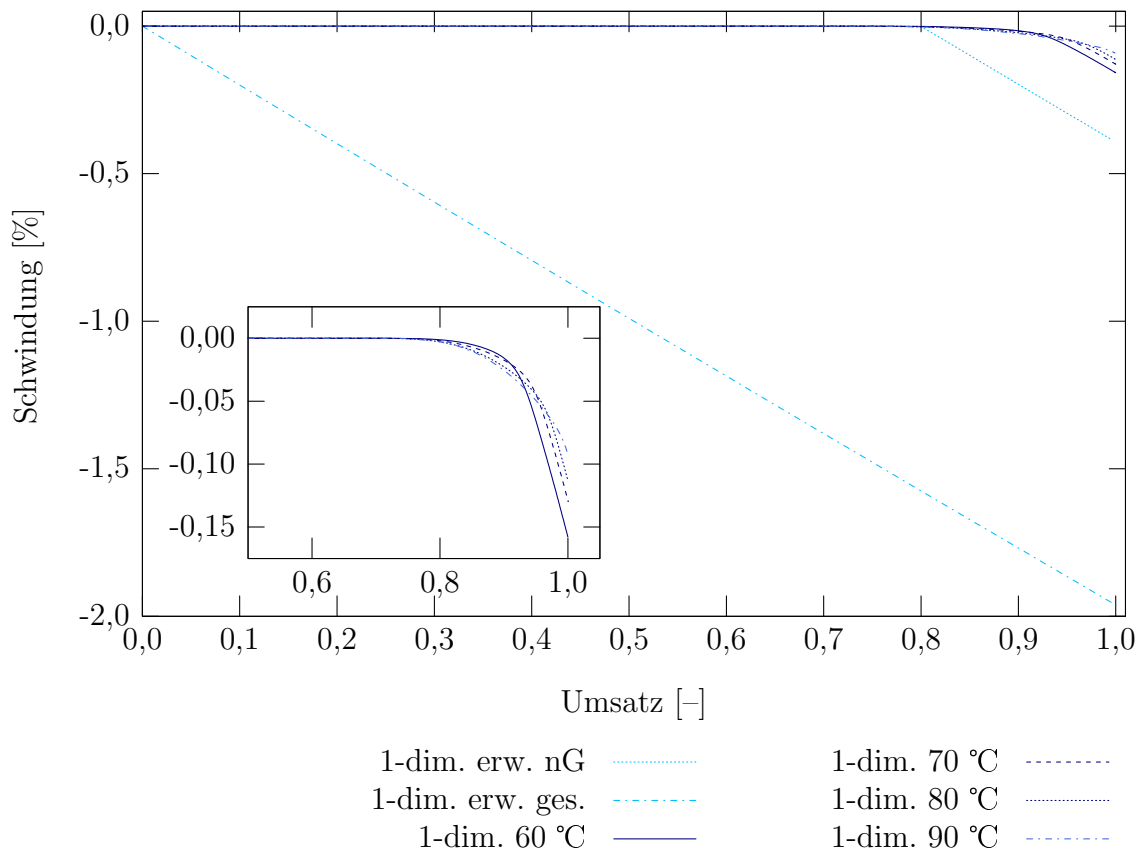


Abb. 3.33.: Eindimensionale Schwindung über dem Umsatz

Die Verwendung der rotatorisch gemessenen Viskosität η zur Bestimmung der Funktion $y(\alpha)$ ist für diese Berechnung nicht opportun, weil gilt $\eta \lim_{\alpha \rightarrow 1} \rightarrow \infty$. Nach Gl. (3.40) würde dann auch gelten $s_{nG} \lim_{\alpha \rightarrow 1} \rightarrow \infty$.

Diskussion des Ansatzes. Die Abb. 3.33 zeigt Unterschiede der jeweiligen Schwindungsendwerte. Gemäß intuitiver Erwartung sollten alle vier Temperaturen denselben Endwert erreichen.

Einerseits ändert sich jedoch das Materialverhalten mit der Temperatur. Folgt man der etablierten Definition [CMFGF10; Mez14] des Gelpunktes als Schnittpunkt von Speicher- und Verlustmodul, dürfte sich auch dieser Gelpunkt nicht unterscheiden. Tab. 3.2 zeigt,

Temperatur [°C]	α_{Gel} [-]	α_{Vit} [-]
60	0,7438	0,9336
70	0,7033	0,9491
80	0,6886	0,9701
90	0,6803	–

Tab. 3.2.: Umsätze der Gelpunkte: $\alpha_{\text{Gel}} = \alpha_{G'=G''}$, Vitrifizierung bei $\max(G'')$

bei welchem Umsatz der so ermittelte Gelpunkt auftritt. Der Umsatz bei Vitrifizierung α_{Vit} wurde nach [MM+00] im Maximum des Verlustmoduls ausgewertet und ist in der Tabelle ebenfalls gezeigt. Mit zunehmender Temperatur steigt der Umsatz der Vitrifizierung. Für 90 °C zeigt G'' kein plausibel auswertbares Maximum, weil das Material bei dieser Temperatur sich bereits im Bereich der Glasübergangstemperatur befindet oder sie schon überschritten hat. Auch mit der in der Literatur akzeptierten Definition eines Gelpunktes, $G' = G''$, wie in Tab. 3.2 würden sich die hier gezeigten Abweichungen der Schwindungsendwerte zeigen.

So werden die Grenzen des Ansatzes in Gl. (3.40) deutlich: Die Gleichung liefert nur dann plausible Ergebnisse für diesen Werkstoff, wenn für die Temperatur gilt $T_{\text{G,pot}} - 20 \text{ K} \leq T_c \leq T_{\text{G,pot}}$, wenn also die Temperatur T_c so groß ist, dass Vollvernetzung möglich ist, aber so klein, dass die T_G nicht überschritten wird. Für Temperaturen $T_c < T_{\text{G,pot}} - 20 \text{ K}$ liefert die Gleichung (3.40) zwar ein plausibles Ergebnis, allerdings nicht für $\alpha = 1$ sondern für $\alpha < 1$.

Die hier gezeigte rechnerische Abschätzung der Schwindung nach Gelierung zeigt trotz der beschriebenen Effekte, dass die Größenordnung zu den Messergebnissen des nächsten Kapitels passt. Dazu siehe z. B. die Abb. 4.3. Zur Vergleichbarkeit von berechnetem mit gemessenem Wert muss ein Dilatationswert genutzt werden, der einerseits für Vollvernetzung vorliegt und andererseits nicht durch das Auftreten signifikanter Exothermien beeinflusst ist. Sonst überlagern sich Wärmedehnungs- und Phasenübergangseffekte, wie im Zusammenhang mit Abb. 3.3 auf Seite 47 bereits beschrieben ist und im folgenden Kapitel noch diskutiert wird.

Sehr deutlich wird der Unterschied zwischen der erwarteten eindimensionalen Schwindung nach Gelierung nach Gl. (3.3) auf Seite 54 ($s_{\text{nG}} \approx -0,7 \%$) und dem berechneten Ergebnis ($s_{\text{nG}} \approx 0,15 \%$). Dieser Unterschied lässt sich dadurch erklären, dass das Drehmoment für α_{Gel} nicht sprunghaft seinen Endwert annimmt. Die Gleichung (3.3) nimmt dies jedoch an. Vielmehr nähert sich das Moment seinem Endwert während eines ausgeprägten Übergangs an, der die Differenz zwischen den beiden Werten erklärt. Die Kurve „1-dim. erw. nG“ in Abb. 3.33 geht jedoch davon aus, dass gilt $\alpha_{\text{Gel}} = 0,8$. Physikalisch lässt sich dieser Effekt plausibel damit erklären, dass nach dem Beginn der Gelierung jedoch vor Einsetzen der Vitrifizierung das Ausgleichen von Schwindung durch Nachfließen zunehmend erschwert,

aber nicht unmöglich ist. Das lässt sich auch daran erkennen, dass sich die Steigungen derjenigen Kurven, die die Modellierung beschreiben, nach der Vitrifizierung bei $\alpha \approx 0,93$ der Steigung des erwarteten Schwindungsverlaufs angleicht. Lediglich für die 90 °C-Kurve trifft das nicht ganz zu. Das erklärt sich damit, dass diese Temperatur bereits in der Nähe der maximalen Glasübergangstemperatur liegt und daher das Material bereits zu erweichen beginnt bzw. gar nicht erst vollständig vitrifizieren kann. Dann kann es auch keine Gelierung nach der Definition $G' = G''$ geben.

Abb. 3.33 präzisiert zudem, dass es sinnvoller ist, die Schwindung nach einsetzender Vitrifizierung (hier: $\alpha \geq 0,96$) zu bewerten als die Schwindung nach Gelierung, weil erst nach Vitrifizierung die Steigung der Kurve konstant ist. Die Kurven zeigen auch, dass die Definition eines Gelbereichs sinnvoller ist als die Definition eines Gelpunktes: vor und nach dem Gelbereich haben die Kurven konstante Steigungen.

Zur Vermeidung des Messaufwandes zur T_G - t -Bestimmung können grundsätzlich auch Modelle zur Vorhersage dieser Beziehung eingesetzt werden. Solche relativ einfachen Modelle existieren von z. B. [SK76; Due+15]. Sie zeigen gute Übereinstimmung mit isotherm ermittelten Werten, können jedoch den Effekt von Vitrifizierung bei niedrigem Umsatz nicht ausreichend genau abbilden. Die Berücksichtigung von Vitrifizierung bei niedrigem Umsatz ist interessant, weil in diesem Zustand (glasartig, nicht vollständig vernetzt) eine weitere Vernetzung nur noch diffusionsdominiert und damit langsam gegenüber der chemisch dominierten Phase möglich ist. Für nicht isotherme, industrielle Temperzyklen, die gestatten die Vitrifizierung bei niedrigem Umsatz rückgängig zu machen, bietet sich daher das Modell von [Gri06] an, das durch die Unterscheidung chemisch oder diffusionsdominierter Vernetzung diesen Effekt berücksichtigt. Nach [BKH16] liefert es für realistische Temperzyklen eine bessere Übereinstimmung als die Modelle von z. B. [SK76; Due+15]. Gelingt die Beschreibung des Umsatzes in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur durch die Wahl geeigneter Modelle, beispielsweise für einen Produktionsprozess, kann das oben geschilderte Vorgehen auch die eindimensionale Schwindung nach Gelierung für diesen Prozess abschätzen.

3.3. Einfluss der Messstelle auf das Ergebnis

Bei Messungen kann immer ein Einfluss der Messinstrumente auf das gemessene Ergebnis vorhanden sein. In diesem Fall wäre die Frage, inwieweit das Vorhandensein der DMS das Schwindungsverhalten beeinflusst. Um einer Antwort auf diese Frage näher zu kommen, können einerseits Vergleiche mit anderen Schwindungsmessungen bemüht werden, andererseits auch Beobachtungen und theoretische Überlegungen.

Zunächst kann man beobachten, wie das Material in der rechteckkavität stark einfällt. Abb. 3.34 zeigt links, wie sich eine Ecke durch Schwindung abrundet. Wird das flüssige Material in die Kavität gefüllt, bildet sich eine scharfe Ecke ohne diese Rundung aus. Auf der rechten Seite derselben Abbildung kann man erkennen, dass die Probe sich nicht einfach als Ganzes abrundet, sondern dass sich auch die freie Oberfläche der Probe krümmt. Die Krümmung hat ihre Ursache in der Temperatur- und Reaktionsratenverteilung, die hier am Rand einen Einfluss auf die Schwindung nehmen: Während die Proben temperatur im Zentrum am höchsten ist, fällt die Temperatur zu den Rändern hin ab. So stellt sich auch an den Rändern ein niedrigere Reaktionsrate ein. Gleiches gilt für die Dickenrichtung

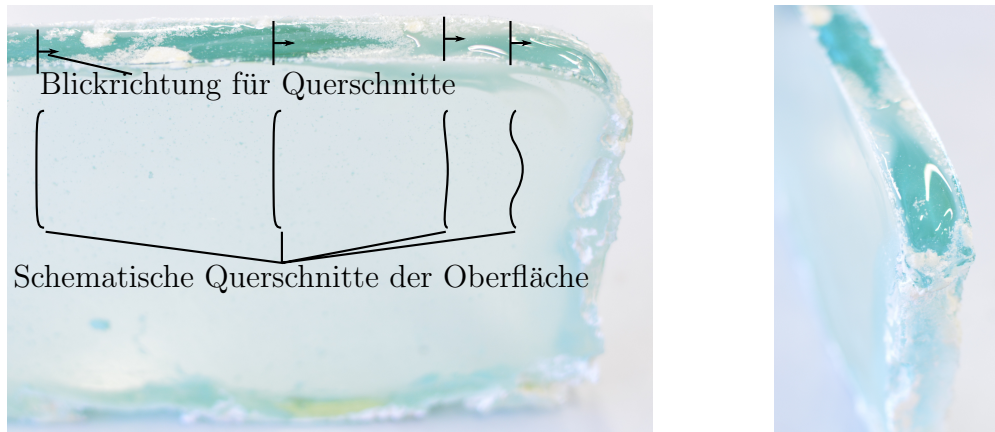


Abb. 3.34.: Einfallendes Material der rechteckigen Probe 1642

der Probe. Im Zentrum herrscht die höchste Temperatur, an den Glasplatten die niedrigste. Dazwischen bildet sich ein Temperaturgradient in Abhängigkeit von Wärmeentstehung durch den exothermen Vernetzungsprozess und der Wärmeleitung aus. Dieser Temperaturgradient kann vernachlässigt werden, weil die DMS in Dickenrichtung mittig in der Probe positioniert sind. In den anderen beiden Richtungen können diese Effekte nicht vernachlässigt werden, wie die Ausprägung der Rundung aus Abb. 3.34 zeigt. Zusätzlich zu den deutlich sichtbaren Abrundungen der beiden oberen Ecken können sich Schwindungsmarkierungen an der Probenoberfläche ausbilden. Sie sind jedoch mit dem bloßen Auge kaum zu erkennen und lassen sich in Bildern kaum festhalten.

Eine Schwindungsmessung mit DMS ist nicht sinnvoll, wenn sich die Randbedingungen schon durch das Auftreten von Schwindungsmarkierungen oder Abrundungen der Ecken schlecht definieren lassen. Eine Dilatationsmessung mit DMS ist also erst dann sinnvoll, wenn sich die Randbedingungen einwandfrei bestimmen lassen:

1. Haftung an der Kavität, keine Dilatation in Dickenrichtung im Fall der Rechteckkavität
2. Lokal homogene Temperaturverteilung, mindestens im geometrischen Bereich der DMS-Rosette

Beide Bedingungen werden in ausreichendem Abstand der beschriebenen Effekte erfüllt sein. Unter diesen Bedingungen müssen die Größeneffekte von Probe und Messstelle berücksichtigt werden. Die kleinste Probe in der Rechteckkavität hat die Abmessung 270 mm mal 100 mm. Demgegenüber steht eine Messgitterlänge von 3 mm. Es liegen zwei Größenordnungen zwischen den Probenabmessungen und den DMS-Abmessungen. Dies gilt auch dann noch, wenn die Geometrieänderung durch Schwindungsmarkierungen und Abrundung der Ecken berücksichtigt werden. Abschnitt 3.1.8 konnte zeigen, dass die Temperaturverteilung lokal im Bereich der DMS-Rosette homogen ist. In diesen Bereichen ist die Annahme einer homogenen Reaktionsrate und homogener Aushärtung also jeweils gerechtfertigt. Temperatur, Reaktionsrate und Vernetzungsgrad müssen über unterschiedliche Messpositionen nicht gleich sein. Wichtig ist lediglich, dass im Bereich der DMS-Rosette homogene Aushärtung angenommen werden kann.

Schließlich konnte beispielsweise Abb. 3.21 auf Seite 76 zeigen, dass das DMS-Signal zeitgleich mit dem Anstieg des rheometrischen Drehmoments beginnt, einen von null verschiedenen Wert anzuzeigen. Abschnitt 2.2.2 beschreibt diejenigen Größen, die sich aus einer Messung am Rheometer gewinnen lassen. Physikalisch betrachtet liefert die Bewegung einer Platte auf einem Fluid (das im Verlauf der Reaktion zum Feststoff wird) einen messbaren Widerstand gegen die Bewegung. Ein ganz ähnlicher Effekt findet bei der Schwindungsmessung mit DMS statt. Vor der Gelierung kann sich das Fluid am DMS vorbeibewegen wenn es Schwindung kompensiert, nach dem Beginn der Gelierung findet womöglich eine erste Deformation des DMS durch diejenigen Moleküle statt, die bereits vernetzt sind und am DMS haften, während andere Moleküle immer noch am DMS vorbeigleiten können. Sobald die Moleküle, die den DMS direkt umgeben, zu einem Makromolekül vernetzt sind, wird er sich mit ihnen gemeinsam deformieren. Die Annahme, dass die DMS einsetzende Gelierung anzeigen, ist damit gerechtfertigt und wird durch den Vergleich mit der Rheometrie-Messung bestätigt.

Der Abschnitt 3.2 hat die Größenordnung der Schwindung anhand einiger Annahmen abgeschätzt. Die Ergebnisse stimmen gut mit der DMS-basierten in-situ Schwindungserfassung überein.

Ein Vergleich mit anderen Veröffentlichungen ist aufgrund der Parameter Temperung, Material oder wenigstens Materialklasse (aminisch gehärtete Epoxide) und Untersuchung der Schwindung auf ihren eindimensionalen Beitrag s_{nG} zur Gesamtvolumenschwindung S_{nG} nach Gelierung schwierig. Am nächsten kommen dieser Arbeit die Ergebnisse von [Hol01], die an der entsprechenden Stelle zitiert wurden. Im Rahmen der Vergleichbarkeit können die hier ermittelten Werte bezüglich der Größenordnung als ähnlich zu denen von [Hol01] angesehen werden. Die Arbeit von [Hüt15] kann die hier ermittelte Größenordnung noch am besten bestätigen, auch wenn die Messwerte aufgrund unterschiedlicher Materialien und Temperzyklen nicht genau zueinander passen. Der Autor hat mit Fiber Bragg Gratings Untersuchungen zu s_{nG} an einem Epoxidharz vorgenommen und erreicht für einen Temperzyklus, der ähnliche Merkmale wie der der Probe 1625 enthält (hohe Exothermie zu Beginn, dann Temperung bei $T_c > T_G$) auf einen Endwert von $s_{nG} \approx 1,23\%$ gegenüber $s_{nG} \approx 1,15\%$ hier.

Nach diesen Überlegungen wird die Annahme, dass der Einfluss der Messstelle auf das Ergebnis wie hier diskutiert vernachlässigbar ist, akzeptiert.

4. Aussagefähigkeit und Bewertung

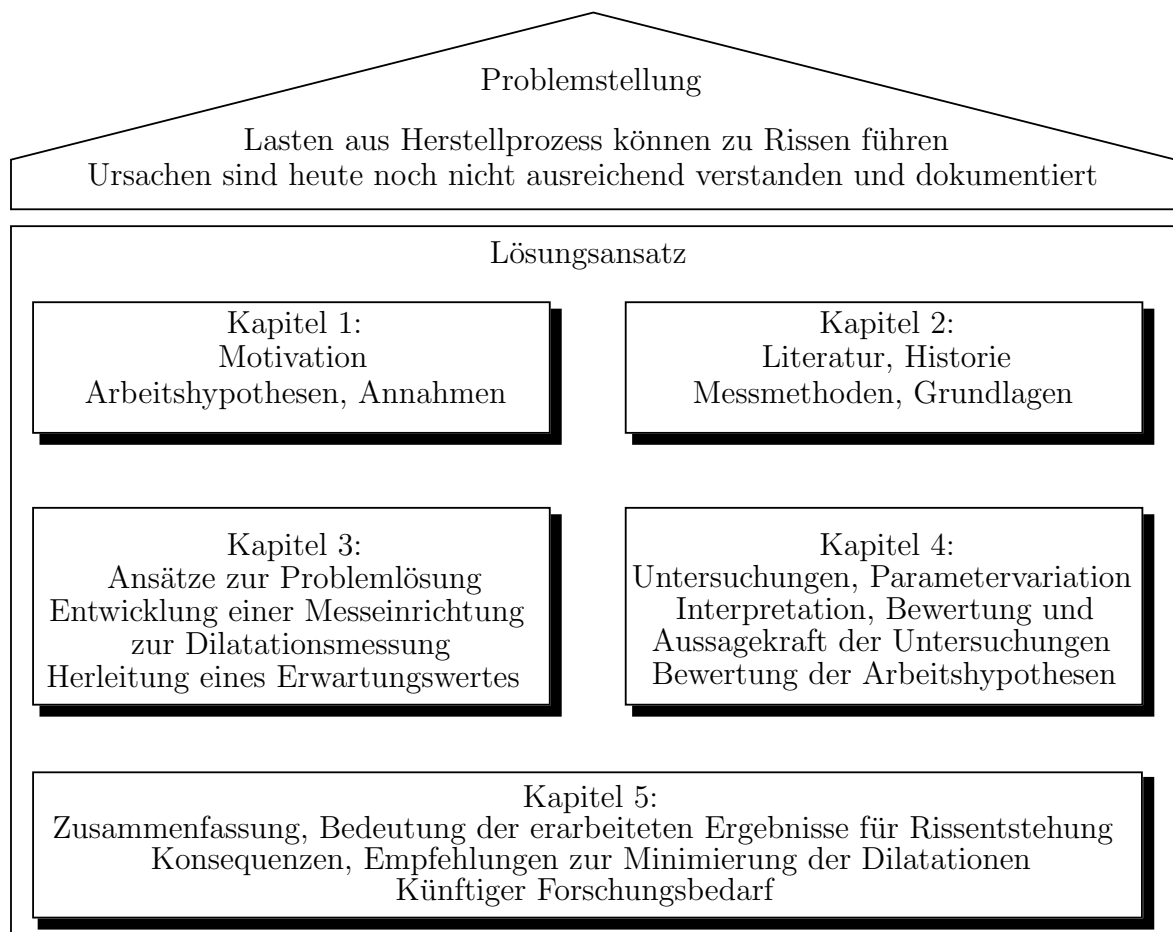


Abb. 4.1.: Zur Einordnung des vierten Kapitels in die übergeordnete Systematik

Dieser Abschnitt diskutiert die Ergebnisse der durchgeführten Messungen und stellt damit die Grundlage für die spätere Bewertung der DMS-basierten in-situ Schwindungsmessung dar. Auch die Ergebnisse der einfachen chemisch-physikalischen und mechanischen Versuche werden diskutiert und ihre Bedeutung für diese Arbeit bewertet.

4.1. Schwindungsentwicklung während der Vernetzung

Ein Ziel dieser Arbeit besteht darin, das Verständnis für die Entwicklung der Schwindung durch einen erweiterten Ansatz im Zeit- und Temperaturbereich zu vertiefen. Um diese Entwicklung unterschiedlich stark auszubilden und auf diese Weise zu einem vertieften Verständnis der Zusammenhänge und Effekte zu kommen, sind bestimmte Anfangs- oder Randbedingungen variiert worden. Sie lauten

- Temperatur T_0 zu Versuchsbeginn
 - Sie beeinflusst die entstehende Exothermie und damit T_{\max} und $t_{T_{\max}}$
- Zeitpunkt der Gelierung
 - Zeitpunkt, zu dem die Einschränkung der Molekülbeweglichkeit und Übergang in den diffusionsdominierten Teil der Reaktion auftritt
- Zeitpunkt, zu dem die externe Energiezufuhr eingeschaltet wird
- Heizrate, mit der die Tempertemperatur T_c angefahren wird
- Tempertemperatur T_c
 - Wichtiges Kriterium für die Molekülbeweglichkeit und damit für die Reaktionsrate: gilt $T_c > T_{G,\text{pot}}$ oder $T_c < T_{G,\text{pot}}$?
- Geometrie der Kavität (rund oder rechteckig)

Weil die Abkühlung von T_c auf Raumtemperatur nach ausreichend hoher Vernetzung keinen nennenswerten Beitrag zur polymerphysikalischen Schwindung mehr liefert, wird ihr Einfluss vernachlässigt.

Abb. 4.2 zeigt vier Temperaturprofile von vier bestimmten Proben. Diese Temperaturprofile sollen illustrieren, welche Proben zu welcher Zeit geliert und vitrifiziert sind. So werden substantielle Unterschiede zwischen den Heizraten und den maximalen Temperaturen deutlich.

4.2. Einfluss von Randbedingungen auf die Zusammenhänge

Abschnitt 3.1.6 hat ausführlich dargestellt, wie sich Gelierung, Vitrifizierung sowie die Schwindung aus den Messdaten gewinnen lassen. Die hier durchgeführten Versuche zeigen die Zusammenhänge zwischen der Temperung, dem Eintreten von Gelierung und Vitrifizierung auf die Schwindung durch Untersuchung der folgenden Fälle:

- Aushärtung der Probe ohne Exothermiejeeinfluss und moderater Tempertemperatur: $T_c < T_{G,\text{pot}}$ (Probe 1751 in Abb. 4.2)
- Aushärtung der Probe ohne Exothermiejeeinfluss und hoher Tempertemperatur: $T_c > T_{G,\text{pot}}$ (Probe 1853 in Abb. 4.2)

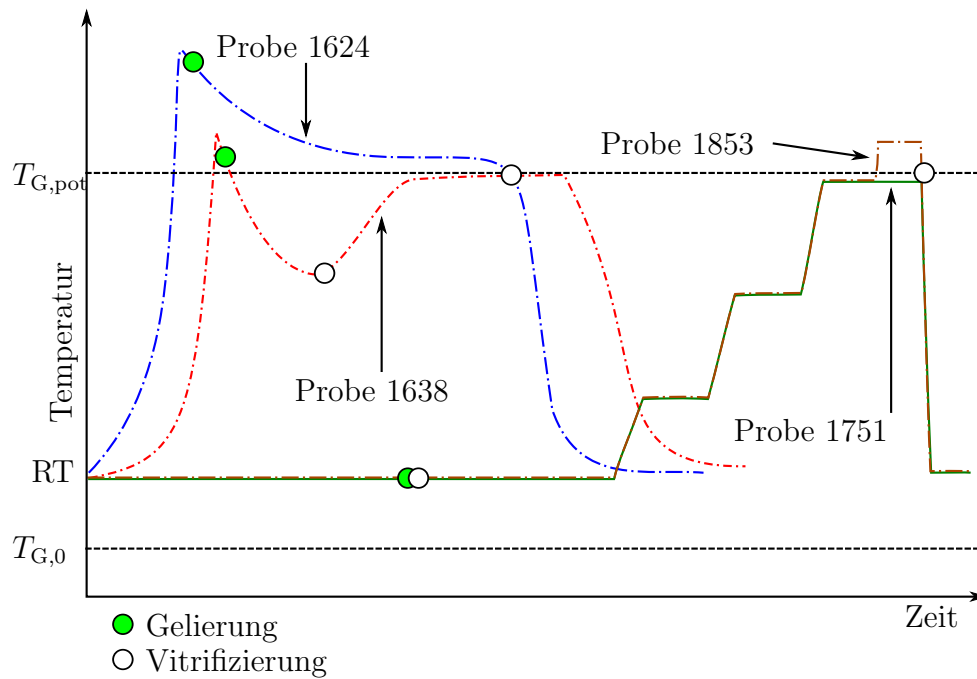


Abb. 4.2.: Qualitative Darstellung der wichtigsten temperaturbezogenen Randbedingungen

- Aushärtung der Probe mit Exothermiejeeinfluss und hoher Exothermie (Probe 1624 in Abb. 4.2)
- Aushärtung der Probe mit Exothermiejeeinfluss und moderater Exothermie (Probe 1638 in Abb. 4.2)

4.2.1. Aushärtung von Proben ohne Exothermiejeeinfluss

Bei der kontrollierten Aushärtung der Probe soll das Material seinen Zustand nicht mehr ändern: wenn es einmal vitrifiziert ist, soll es möglichst nicht mehr erweichen, beispielsweise wenn gilt $T > T_{\text{Probe}}$. Ob das der Fall ist, kann mit Hilfe der Glasübergangstemperatur T_G und der Rheologie überprüft werden. Bleibt die Tempertemperatur stets unterhalb der Glasübergangstemperatur der Probe ($T < T_{\text{Probe}}$), kann ein Phasenübergang ausgeschlossen werden. Steigt die Tempertemperatur über die Probentemperatur, kann eine rheologische Messung zeigen, wie groß der Einfluss des Phasenübergangs ist. Um der Probe möglichst viel Zeit für die Vernetzung zu geben, ist sie einem speziellen Temperaturprofil ausgesetzt worden, das in Abb. 4.3 gezeigt und gleichermaßen für die rechteckige und runde Kavität gültig ist.

Runde Kavität. Die isothermen Abschnitte sollen dem Material das Erreichen eines Gleichgewichtszustandes bezogen auf den Umsatz ermöglichen. Der erste Pfeil bei ca. 6 Stunden kennzeichnet das Temperaturmaximum aus der exothermen Reaktion. Da sich bei $t \approx 6$ Stunden das DMS-Signal noch nicht ändert, muss die Reaktionsharzmasse noch in

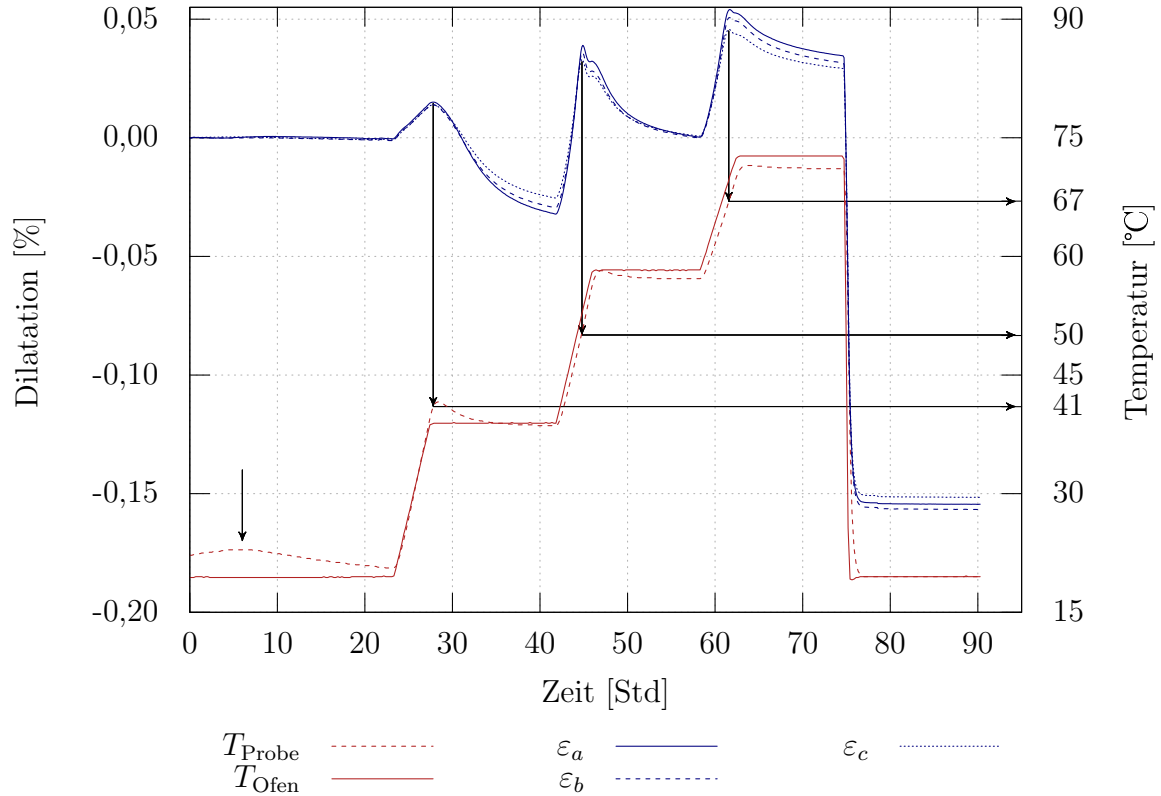


Abb. 4.3.: Dilatation und Temperatur über der Zeit, Probe 1751

flüssiger Phase vorliegen. Die Exothermie nimmt daher keinen Einfluss auf die Schwindung nach Gelierung, weil das Material noch nicht geliert ist. Sobald die Reaktionsharzmasse vitrifiziert ist und nahezu Umgebungstemperatur erreicht hat, setzt die erste Heizphase ein. Das DMS-Signal zeigt an, dass sich die Masse dehnt. Das bedeutet zweierlei: erstens ist das Material vitrifiziert und liegt als Festkörper vor und deformiert so die DMS, zweitens muss es sich dabei um Vitrifizierung bei niedrigerem Umsatz handeln, weil der Umsatz bei Raumtemperatur für dieses Harz-Härter-Gemisch erfahrungsgemäß bei etwa 64 % liegt. Gestattet man Härtung bei höheren Temperaturen so dass gilt $T_{G,pot} - 20K < T_c < T_{G,pot}$, tritt Vitrifizierung erst bei einem Umsatz von $\alpha \geq 90$ % ein.

Betrachtet man das lokale Maximum des DMS-Signals bei etwa 27,7 Stunden und fällt das Lot auf die Probertemperaturkurve, gewinnt man eine Abschätzung derjenigen Temperatur, bei der Vernetzung und Schwindung fortschreiten: die Temperatur der Probe wird so hoch, dass das Material weiter vernetzen und damit schwinden kann. Sie liegt für diesen Fall bei nicht ganz 41 °C und kann als eine Temperatur betrachtet werden, die ausreichend hoch ist, um weiteren, signifikanten Vernetzungsfortschritt zu aktivieren. Daher werden solche Temperaturen im weiteren als Aktivierungstemperatur bezeichnet. Am Ende des ersten isothermen Abschnitts, bei etwa 42 Stunden, haben die DMS-Signale noch kein konstantes Niveau erreicht, obwohl erfahrungsgemäß eine 13 Stunden dauernde Temperung für ein Gleichgewicht ausreichend sein sollte. Das muss auch bedeuten, dass der Umsatz bei dieser Temperatur noch weiter zunehmen könnte. Mit demselben Ver-

fahren wie im ersten lokalen Maximum der DMS-Signale bei etwa 27 Stunden kann man für das zweite lokale Maximum der DMS-Signale bei 44,8 Stunden eine Aktivierungstemperatur der Probe von etwa 50 °C abschätzen. Nimmt man an, dass es sich bei dieser Temperatur um eine Erweichungstemperatur ähnlich der Glasübergangstemperatur handelt, kann man nach DiBenedetto einen Umsatz $\alpha \approx 70\%$ abschätzen. Auf diese Weise wird auch deutlich, wie langsam die diffusionsdominierte Reaktion abläuft. Auch am Ende des zweiten isothermen Abschnitts liegt noch kein Gleichgewichtszustand vor, wie die negative Steigung des DMS-Signals bei 58 Stunden zeigt. Das gleiche Vorgehen wie oben beschrieben liefert für das dritte lokale Maximum bei etwa 66 Stunden eine abgeschätzte Aktivierungstemperatur der Probe von etwa 67 °C und einen Umsatz $\alpha \approx 81\%$. Den Umsatz bei Versuchsende aus den DMS-Signalen abzuschätzen ist nicht möglich, weil kein lokales Extremum der DMS-Signale vorliegt. Erfahrungsgemäß ist eine Temperung bei 72 °C jedoch ausreichend für Vollvernetzung und auch am Ende dieses Versuches gilt für diese Probe $\alpha = 96\%$, ermittelt durch DSC-Messung.

Wie im letzten Kapitel vorgestellt, zeigt die Abb. 4.4 den Verlauf der Dilatation mit der

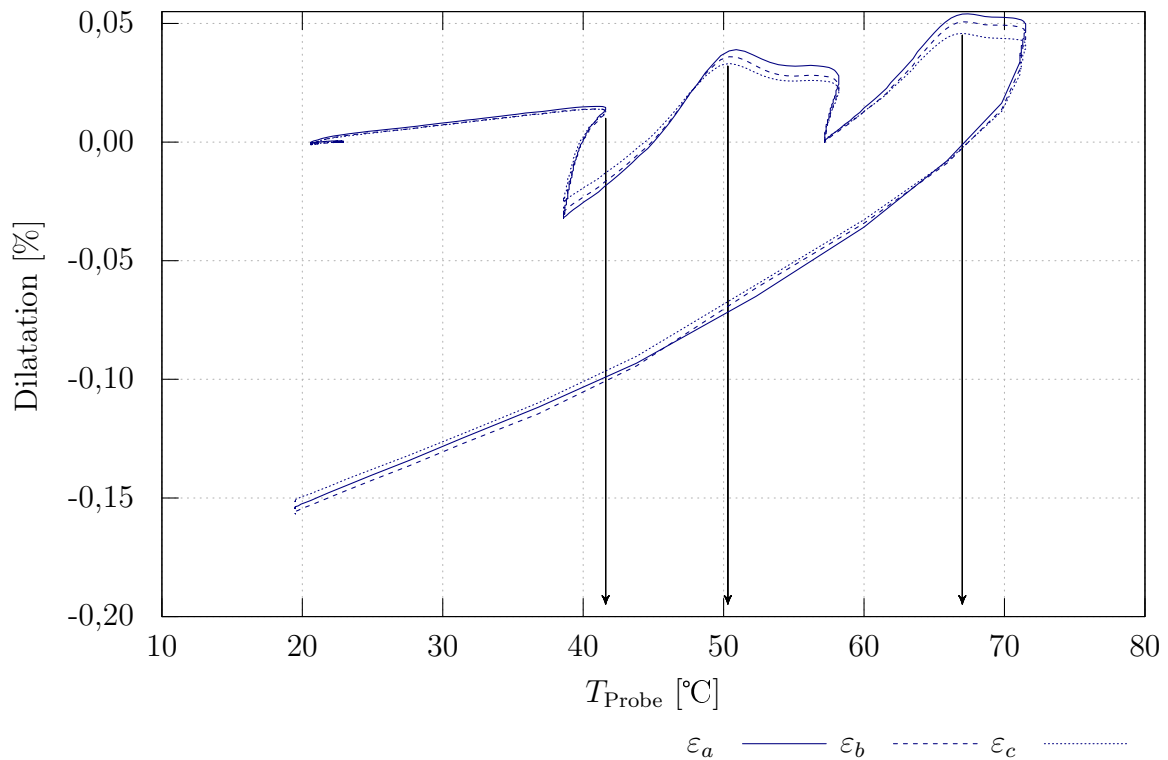


Abb. 4.4.: Dilatation über Probentemperatur, Probe 1751

Temperatur. In dieser Darstellung lassen sich die Aktivierungstemperaturen leichter als in Abb. 4.3 abschätzen, dargestellt durch die Lote auf die Temperaturachse. Die Lote müssen in den lokalen Dehnungsmaxima angesetzt werden: In diesen Maxima ist die Temperatur so hoch, dass der Umsatz und damit die Schwindung weiter zunehmen können.

Nachmessungen der Aktivierungstemperaturen mit der DSC haben ergeben, dass die aus diesen Versuchen ermittelten T_G zunächst nur mäßig gut mit den Werten aus der DSC

übereinstimmen, wie Tab. 4.1 zeigt. Die T_G nach 27,7 Stunden war an der DSC nicht aus-

Zeit Std.	T_G DMS [°C]	T_G DSC [°C]	α DMS [-]	α DSC [-]
27,7	41	–	0,65	–
44,8	50	56	0,71	0,75
66	67	76	0,83	0,89

Tab. 4.1.: Glasübergangstemperaturen und Umsätze aus DMS-basierter Schwindungsmessung und DSC

wertbar. Die Autoren von [Che+97] konnten zeigen, dass unterschiedliche Messmethoden auch unterschiedliche Ergebnisse für die T_G liefern. Die Differenz zwischen den Ergebnissen von DSC und DMA liegen bei bis zu 16 K. Die mit der DMS-basierten in-situ Methode ermittelten T_G sind offensichtlich niedriger als beispielsweise die T_G aus DSC-Messungen, vergleiche auch Abschnitt 4.2.4.

Abb. 4.5 zeigt das Drehmoment aus einer Rheometrie-Messung, der das Proben tempera-

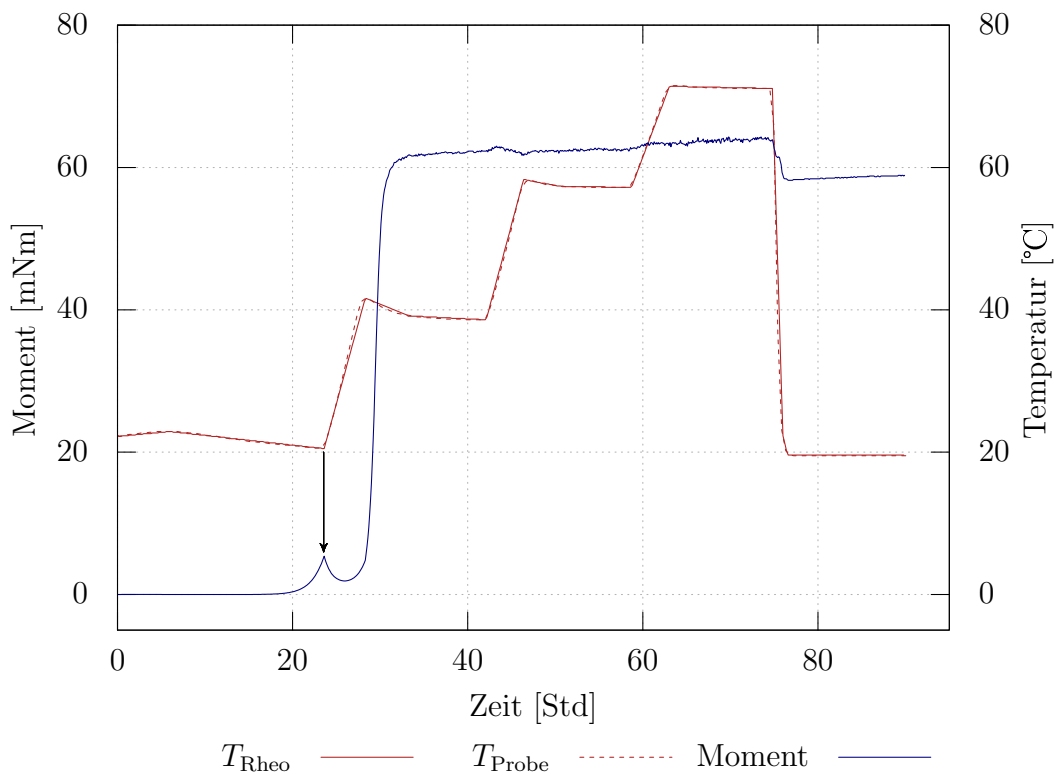


Abb. 4.5.: Rheologie-Experiment zu Abb. 4.3

tursignal aus Abb. 4.3 zugrunde liegt. Der Pfeil bei etwa 23 Stunden fällt mit dem Beginn der ersten Heizphase zusammen. Vorher steigt das Moment an – das Material vitrifiziert

bei niedrigem Umsatz. Durch die Temperaturerhöhung nimmt das Drehmoment zunächst noch mal ab, bis es auf seinen Plateauwert steigt. Eine vollständige Erweichung tritt jedoch nicht ein, weil das Moment nicht mehr auf Null zurückgeht: der Effekt der verfrühten Vitrifizierung ist nur teilreversibel und die Annahme, dass das Material nach seiner ersten Vitrifizierung stets im Festkörperzustand vorliegt, wird akzeptiert. Auch die zweite und dritte Aufheizphase können das Material nicht mehr in seinen erweichten Zustand bringen.

Rechteckkavität. Informationen zur Richtungsabhängigkeit durch die Schwindung lassen sich aus der Probe in der Rechteckkavität gewinnen. Sie war dem gleichen Temperaturprofil wie die Probe aus Abb. 4.3 ausgesetzt, zeigt jedoch aufgrund der thermischen Trägheit der Glasplatten, zwischen denen sich die Probe befindet, einen etwas anderen Temperaturverlauf für T_{Probe} als die Probe in der runden Kavität. Dilatations- und Temperaturverlauf zeigt die Abbildung 4.6. Im Unterschied zur Probe in runder Kavität fällt

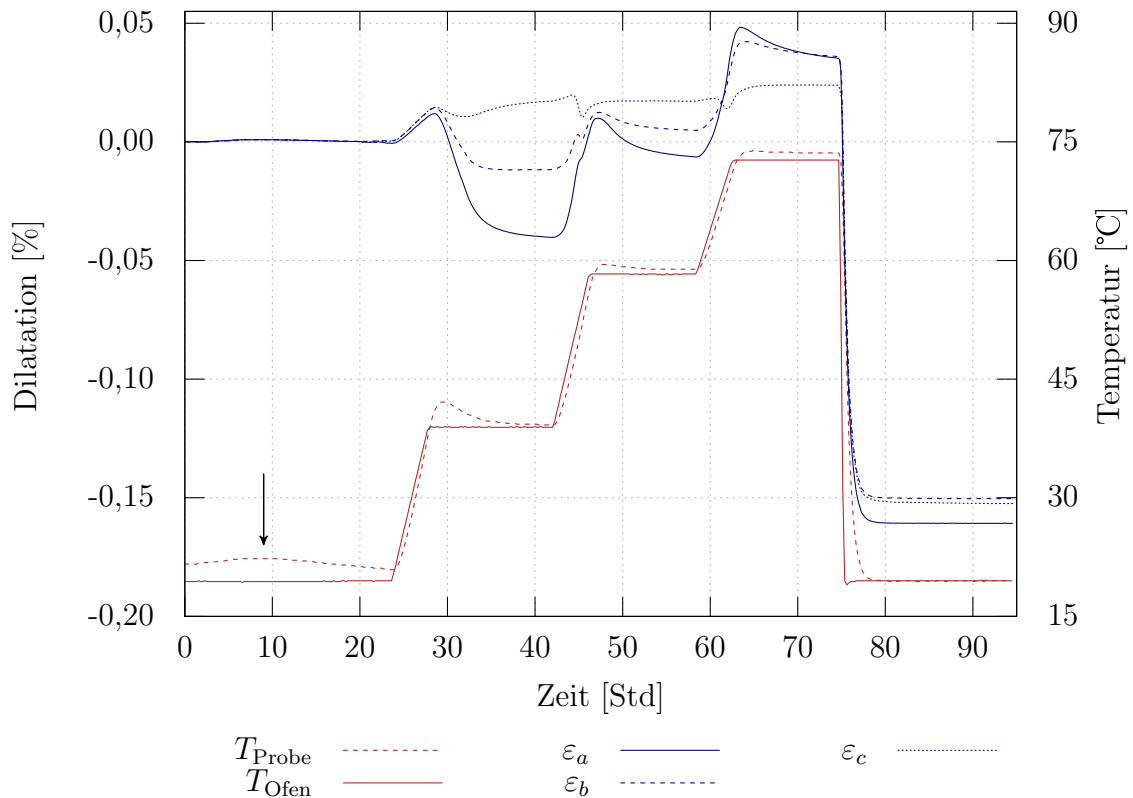


Abb. 4.6.: Dilatation und Temperatur über der Zeit, Probe 1751

bereits an dieser Stelle auf, dass das Dilatationssignal ε_a in vertikaler Richtung während der Vernetzung eine starke Änderung erfährt, das Signal in horizontaler Richtung ε_c sich am wenigsten ändert. Der Grund dafür liegt in den Randbedingungen: In horizontaler Richtung weist die Probe ihre größte geometrische Abmessung auf, in diesem Fall rund 270 mm, Schwindung wird durch die Dichtung in dieser Richtung behindert. In vertikaler Richtung ist eine Ausdehnung möglich, die Ausdehnung in Dickenrichtung der Probe

wiederum ist durch die Haftung an den Glasplatten behindert, weshalb von einem ebenen Problem ausgegangen wird, wie weiter oben geschildert. Abb. 4.8 zeigt erneut die Koordinatensysteme. Erst die Abkühlung der Probe führt aufgrund der thermischen Dehnung zu einer nennenswerten Änderung des Signals in horizontaler Richtung. Die Änderung der Signale in den drei Richtungen während der Abkühlphase ist ähnlich, was bedeuten muss, dass sich die temperaturbedingte Ausdehnung in allen drei Richtungen ähnlich verhält. Abb. 4.7 zeigt die Dehnungen ε_{11} und ε_{22} sowie die Hauptdehnungen ε_1 und ε_2 auf der

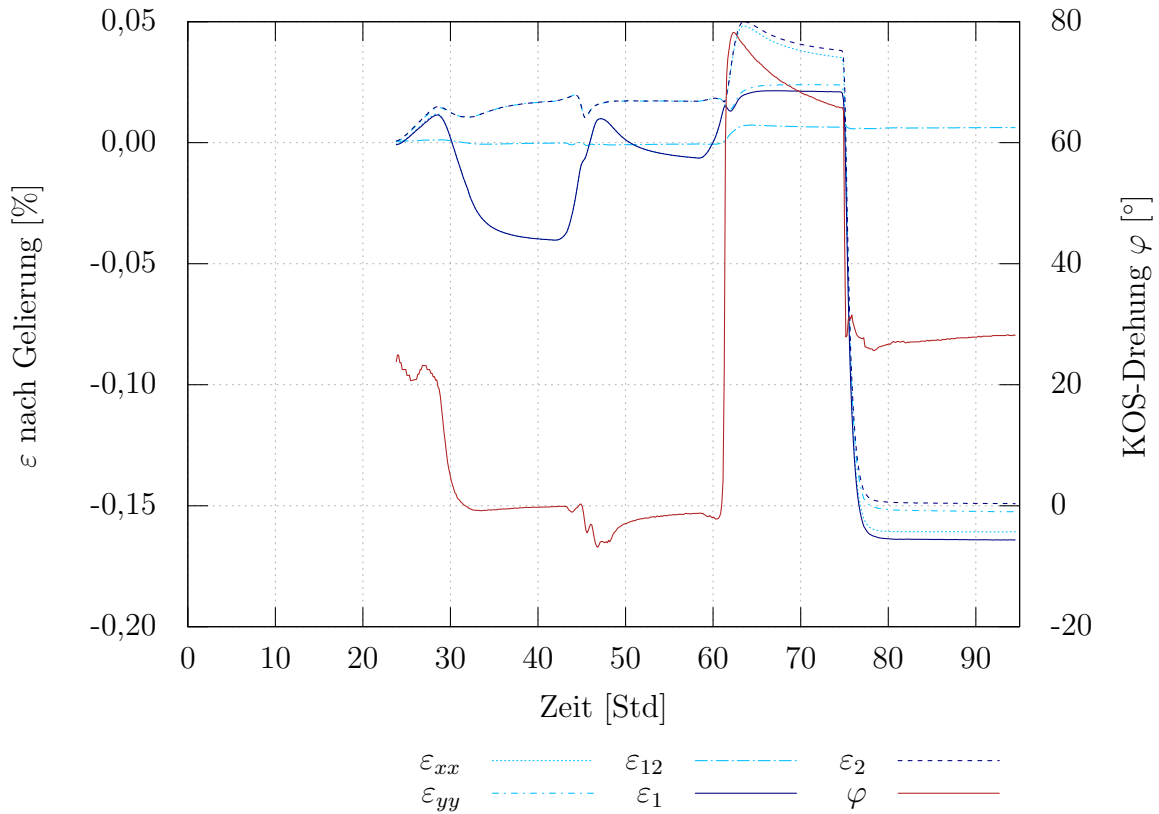


Abb. 4.7.: Drehung des Hauptachsensystems und zugehörige Dehnungen über der Zeit, Probe 1751

primären Vertikalachse, auf der sekundären Vertikalachse die Drehung φ des KOS. Die Daten sind aus den DMS-Signalen gemäß der Erläuterungen in Abschnitt 3.1.3 berechnet. Für die Definition der Koordinatensysteme siehe insbesondere Abb. 4.8.

Mit Einsetzen der ersten Heizphase nach etwa 23,8 Stunden beginnt eine Drehung des Hauptachsensystems von einem Wert auf etwa $\varphi \approx 0^\circ$. Es gilt $\arctan 0 = 0$, wenn also gilt $\varepsilon_{12} \approx 0$, dann ist auch $\varphi \approx 0$ und die Hauptdehnungsrichtung fällt mit der x -Achse zusammen. Dies ist der Fall für den Zeitraum während der Aufheizphasen, also zwischen 23,8 und 62,5 Stunden. Für $t = 62,5$ Stunden gilt $\varepsilon_{11} > \varepsilon_{22}$ und $\varepsilon_{12} \neq 0$. In diesem Punkt dreht sich das Hauptachsensystem um 90° und die Hauptdehnungsrichtung fällt mit der y -Achse zusammen. Es dreht sich zurück für $t = 75$ Stunden, wenn wieder gilt $\varepsilon_{11} < \varepsilon_{22}$ und $\varepsilon_{12} \neq 0$. Am Ende des Versuchs ist $\varphi \approx 28^\circ$. Dies ist die Richtung der Hauptdehnung zum Versuchsende, gezeigt in Abb. 4.8 c). Wie sich der Winkel φ letztendlich

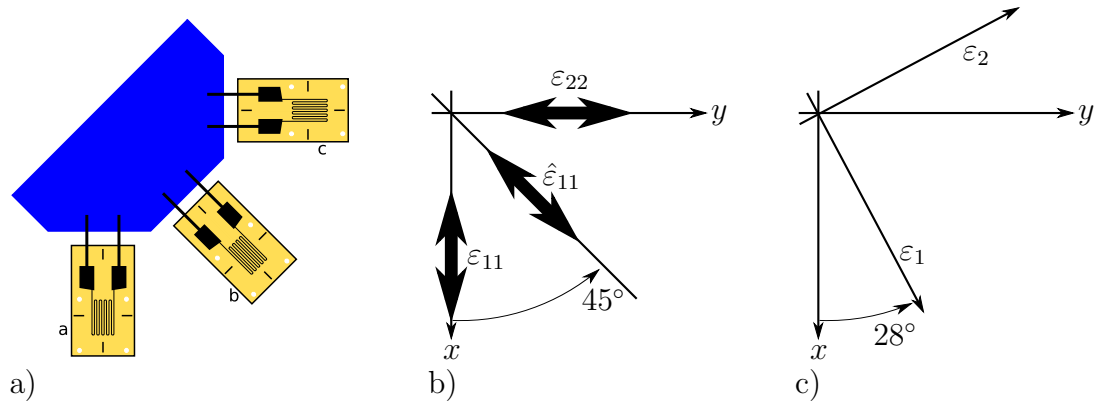


Abb. 4.8.: DMS-Rosette a), zugehöriges Orthogonalsystem b) und gedrehtes Hauptachsensystem c) am Versuchsende

ausbildet, hängt davon ab, bei welchem Umsatz und bei welcher Temperatur das Material vitrifiziert und ob es danach im Festkörperzustand verbleibt. Das bedeutet, die Drehung des Hauptachsensystems ist von demjenigen Anteil abhängig, den die Wärmedehnung zur Gesamtschwindung beiträgt. Für große Beiträge der Wärmedehnung unterliegt φ den Einflüssen aus der Steifigkeit der umgebenden Struktur wie beispielsweise die Kavität oder die Struktur des Rotorblattes. Diese Struktur kann der ausgehärteten Reaktionsharzmasse bei Temperaturänderung Dehnungen vorgeben, an denen sich dann die Hauptrichtungen ausrichten. Findet die Vollvernetzung ohne nennenswerte Wärmedehnungen statt, ist dieser Einfluss geringer.

Erkenntnisgewinn aus Versuchen in runder und rechteckiger Kavität. Die Erkenntnisse aus den Versuchen in runder und eckiger Kavität, die in den Abbildungen 4.3 bis 4.8 gezeigt sind, lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die polymerphysikalische Schwindung s_{nG} entlang einer Raumrichtung kann bei Raumtemperatur wie folgt quantifiziert werden: $s_{nG} \approx -0,15 \%$. Dies gilt
 - wenn das Material bei derjenigen Temperatur geliert und vitrifiziert, bei der der Endwert der Schwindung abgelesen wird
 - für die Materialkombination aus RIMR135 mit RIMH137 in stöchiometrischem Mischungsverhältnis
 - für Vollvernetzung
- Es ist zulässig, dass die Proben temperatur ihre Glasübergangstemperatur während der Temperung überschreitet ($T_{\text{Probe}}(t) > T_G(t)$), solange das Material nicht wieder erweicht
 - Der Nachweis, ob das Material erweicht oder nicht, kann durch rheometrische Messungen erbracht werden
- $s_{nG} \approx -0,15 \%$ stellt sich gleichermaßen für runde und eckige Kavität ein

- $s_{nG} \approx -0,15 \%$ kann als der minimal mögliche Wert für polymerphysikalische Schwindung dieses Materials erachtet werden
- Um so niedrige Werte für die polymerphysikalische Schwindung wie diesen zu erreichen, ist eine genaue Kontrolle des Temperaturverlaufs erforderlich, insbesondere darf kein signifikantes Temperaturmaximum durch Exothermie im Zeitraum der Gelierung oder Vitrifizierung auftreten
- Die Untersuchungen zur Haupttrichtung in der rechteckigen Kavität haben gezeigt, dass die Richtung der Schwindung entlang einer Raumrichtung von den geometrischen und thermischen Randbedingungen der Kavität abhängt
 - Entlang der horizontalen Achse der Rechteckkavität zeigt sich keine ausgeprägte polymerphysikalische Schwindung, weil angrenzendes, schwindendes Material und Schließlich die Begrenzung der Kavität durch die Dichtung eine Deformation durch Nachfließen verhindert
 - Entlang der vertikalen Achse der Rechteckkavität ist die polymerphysikalische Schwindung maximal
 - Die Dilatationen in der Abkühlphase zeigen nur marginale Abweichungen voneinander, die Wärmedehnung scheint weniger geometrieabhängig zu sein als die Dilatationen aufgrund der Aushärtung
 - Bei dem Experiment 1643 dominieren die Wärmedehnungen gegenüber der chemischen Schwindung. Sie sind stark abhängig von den Randbedingungen, beispielsweise der Steifigkeit der Umgebung. Die Steifigkeit der Umgebung kann beeinflusst sein durch Bauteile in der Umgebung oder durch schwindendes Material in direkter Nachbarschaft zur Messstelle. Daher richten sich bei der Probe 1643 die Hauptachsen entlang der größten Nachgiebigkeit aus. Bei der Probe 1751 ist der Einfluss der Wärmedehnung wesentlich geringer, die Dilatationen ε_1 und ε_2 sind in etwa gleich groß und infolgedessen findet die Ausrichtung der Hauptachsen in Abhängigkeit der Steifigkeit der Umgebung weniger ausgeprägt statt, sondern orientiert sich zwischen ε_1 und ε_2
- Interne Spannungen: Abschnitt 3.1.3 hat dargelegt, unter welchen Annahmen die Abschätzung interner Spannungen möglich ist und wie diese Spannungen bestimmt werden können. Tab. 4.2 zeigt die Ergebnisse der Abschätzung interner Spannungen

Experiment	ΔT [°C]	ε_1 [%]	ε_2 [%]	σ_1	σ_2	σ_3	σ_V
1643	53	-0,59	-0,39	-76,9	-72	-78,3	64,5
1751	0	-0,35	-0,32	-12,6	-11,8	-14,8	11,4

Tab. 4.2.: Vergleichsspannung σ_V nach Beltrami für die Experimente 1643 und 1751

gen für die Proben 1643 und 1751 nach Ende des Experimentes für α_1 nach den

Gleichungen (3.31) bis (3.33). Da der Spannungszustand von dem Modellvorschlag abhängig ist, können die so ermittelten Spannungen lediglich als Indikator dienen. Der Abschnitt 5.2 zeigt noch weitere Spannungsergebnisse, dort findet sich in Tab. 5.3 die Eingangsparameter für diese Rechnungen.

Die Zugfestigkeit des voll ausgehärteten Materials liegt etwa bei 70MPa [Hex14b]. Die Entwicklung des Zug-E-Moduls und der Querkontraktionszahl über Zeit beziehungsweise Umsatz sind während der Aushärtung unbekannt. Das führt dazu, dass lediglich die Messwerte und Materialeigenschaften am Ende des Experimentes für α_1 für die rechnerische Abschätzung berücksichtigt wurden, weil die umsatzabhängigen Größen E und ν lediglich für α_1 einigermaßen zuverlässig bestimmt werden können. Beide Experimente sind mit $\alpha_T = 65 \text{ }^{\circ}\text{PPM/K}$ gerechnet worden.

Es ist bekannt, dass bei strenger Betrachtung die polymeren Werkstoffe im Spannungs-Dehnungs-Diagramm kein lineares Verhalten zeigen. Linearität ist für diese rechnerische Abschätzung jedoch vorausgesetzt worden, sodass die tatsächlich herrschenden Spannungen kleiner ausfallen werden als in Tab. 4.2 angegeben. Auch die Nachgiebigkeiten von Kavität und der Dichtung, die für die rechnerische Abschätzung hier als starr angenommen wurden, werden die tatsächlich herrschenden Spannungen herabsetzen. Hier besteht also auch das größte Verbesserungspotential an diesem Vorgehen. Um die Entwicklung interner Spannungen während der Aushärtung zu beschreiben, muss ein Materialmodell gefunden werden, das die Entwicklung der Materialeigenschaften und Querkontraktionszahl über der Zeit beziehungsweise über dem Umsatz ermöglicht und die Nichtlinearität sowie die Anisotropie des untersuchten Materials berücksichtigt.

In weiteren Forschungsarbeiten kann überprüft werden, ob die Materialmodelle beispielsweise von [LL11; Lie+12a; Lie+12b] die Eigenschaften besser darstellen können.

4.2.2. Aushärtung der Probe unter Exothermieeinfluss

Abschnitt 4.2.1 hat Ergebnisse gezeigt, die unter strenger Temperaturkontrolle während eines langen Aushärtprozesses gemessen wurden. Während der Aushärtung großer Bauteile ist oft gewünscht, dass der Härtingsprozess deutlich schneller abgeschlossen ist, um die Form, in der getempert wird, für eine neues Bauteil zu nutzen. Unter diesen Bedingungen wird oft das Temperaturmaximum durch Exothermie abgewartet und dann die externe Wärmezufuhr eingeschaltet, wie in Abb. 4.9 in den Kurven $T_{\text{Probe1624}}$ oder $T_{\text{Probe1638}}$ gezeigt. Zugunsten der Zeitersparnis wird meist akzeptiert, dass die Temperaturentwicklung deutlich schlechter kontrollierbar ist. Welches Temperaturmaximum sich dann einstellt, hängt von vielen Faktoren ab:

- Temperatur von Harz-Härter-Gemisch, Lagenaufbau und Werkzeug zu Beginn des Prozesses
- Wärmeleitung im Bauteil
- Verwendetes Harz-Härter-Gemisch

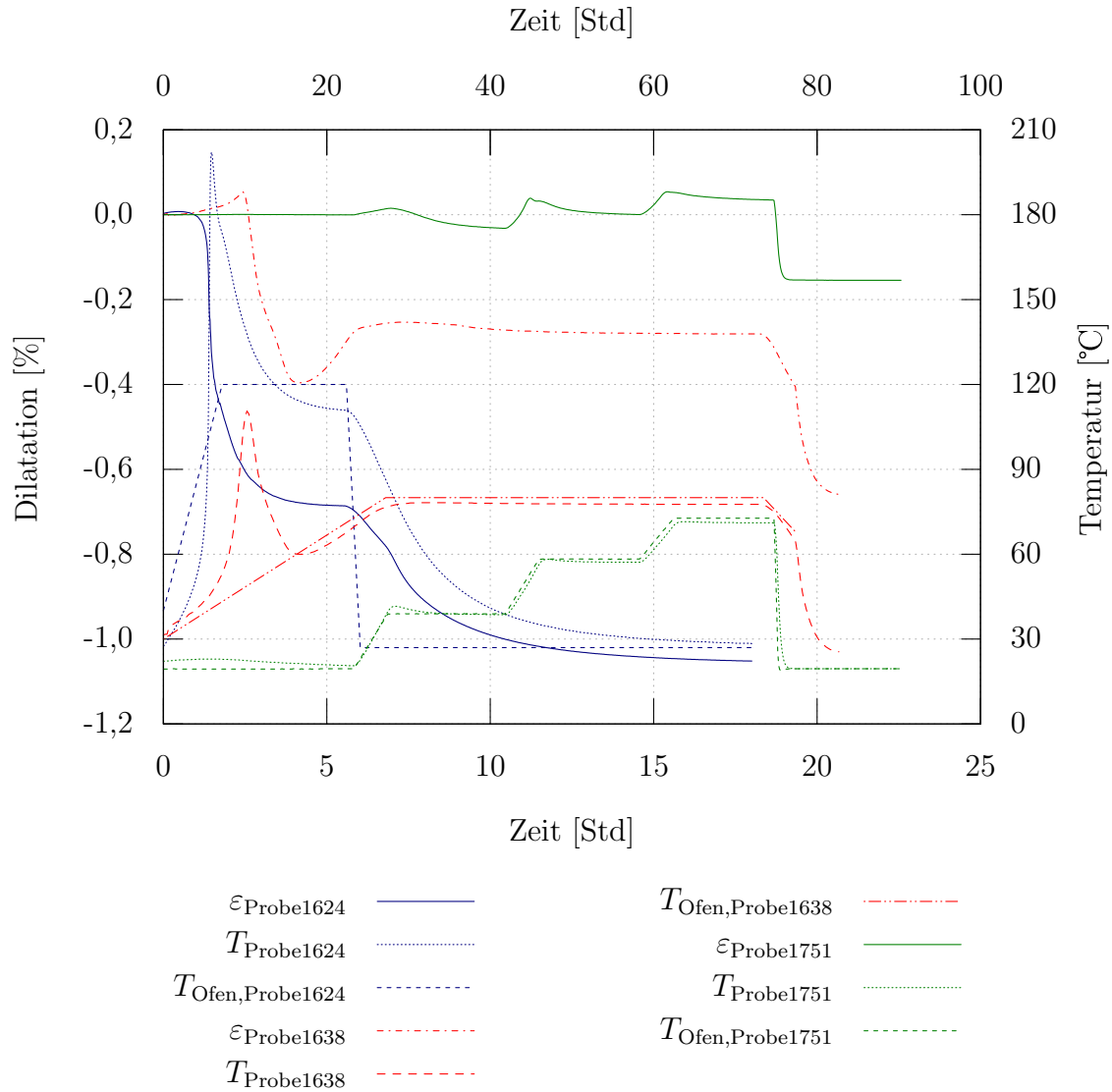


Abb. 4.9.: Vergleich: Dilatationen bei unterschiedlichen Maximaltemperaturen über der Zeit. Die Kurven der Probe 1751 sind auf der sekundären x -Achse (oben) abzu-
lesen, weil das Experiment deutlich länger gedauert hat als die anderen beiden

- Anwesenheit von Verunreinigungen in der Reaktionsharzmasse wie beispielsweise Wasser
- Wärmezufuhr während des Prozesses
- In der Verklebefuge: geometrische Abmessungen beziehungsweise Volumen

Im Folgenden werden Experimente gezeigt, deren Temperaturverlauf dem in der Praxis ähneln sollen und bei denen also die externe Wärmezufuhr früher eingeschaltet wurde als im Abschnitt 4.2.1. Abb. 4.9 zeigt drei Versuche in runder Kavität. Zu jedem Versuch ist lediglich eins von drei Dilatationssignalen gezeigt, weil die Signale für die runde Kavität sehr dicht beieinander liegen. Zu jedem Versuch ist auch der Temperaturverlauf gezeigt.

Wichtig ist, dass Dilatations- und Temperatursignal des Versuches 1751 mit $T_{\max} \approx 71^\circ\text{C}$ auf der sekundären x -Achse (oben in der Abbildung) geplottet ist. Dies ist der Versuch aus Abschnitt 4.2.1, der hier zum Vergleich noch einmal abgebildet ist.

Die Experimente wurden immer gleich vorbereitet, jedoch unterschiedlich durchgeführt. Die Temperaturen T_{Ofen} zeigen die Temperaturführung der externen Wärmezufuhr, die abgeschaltet wurde, sobald die Kurven enden. Bereits in dieser Abbildung lassen sich die Unterschiede der Dilatationsendwerte erkennen. Besser gelingt dies jedoch im Dilatations-Temperatur-Diagramm nach Abb. 4.10. Hier wird der Einfluss der Temperaturführung

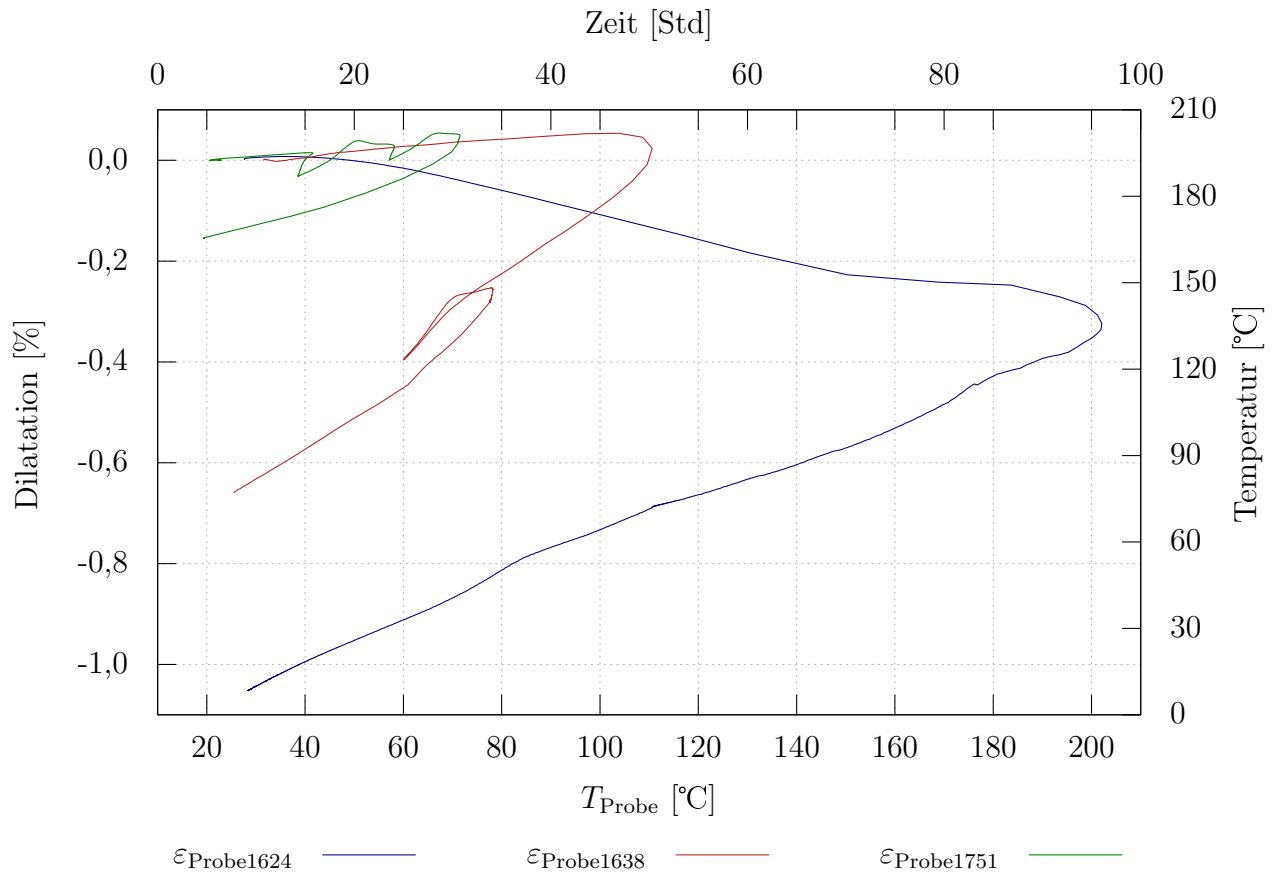


Abb. 4.10.: Vergleich: Dilatationen bei unterschiedlichen Maximaltemperaturen über der Temperatur

sehr deutlich: je höher die Materialtemperatur, desto höher die aus chemischer Schwindung und Wärmedehnung bestehende Dilatation. Auffällig ist auch, dass sich die Steigungen der Kurven in der Abkühlphase unterscheiden. Zumindest unterhalb von $T_G \approx 80^\circ\text{C}$ sollten die Steigungen gleich groß sein. Hier liegt das Material als Festkörper vor, die chemische Reaktion ist abgeschlossen und die Dilatation muss dem Temperaturverlauf folgen. Gründe für die unterschiedlichen Steigungen können sein, dass sich durch die sehr hohe Temperatur im Fall der Probe 1624 die Struktur auf molekularer Ebene anders gegenüber

den beiden Proben 1638 und 1751 ist. Dann würde ein anderes Netzwerk vorliegen. Prinzipiell gilt diese Argumentation auch für die Probe 1638.

Ein Grund für die Ausbildung unterschiedlicher Netzwerke könnte in unterschiedlichen Härtungsmechanismen wie Homopolymerisation (siehe auch Abschnitt 2.3 ab S. 21) begründet sein. Einerseits setzt Homopolymerisation bei sehr hohen Temperaturen $T \gtrsim 160\text{ °C}$ ein, andererseits kann sie in Anwesenheit tertiärer Amine auch darunter auftreten. Tertiäre Amine entstehen unter anderem durch die Reaktion primärer und sekundärer Amine. Sobald jedoch Homopolymerisation auftritt, bleibt die Härterkomponente oder Teile davon unreaktiert im Netzwerk zurück. Nach [Sch05] wirken diese unreaktierten Rückstände als Weichmacher und können so die Entstehung unterschiedlicher Netzwerke und Eigenschaften wie Wärmedehnungseffekten, E-Modul und Festigkeit in Abhängigkeit der Tempertemperatur erklären. Die wissenschaftliche Untersuchung unterschiedlicher Netzwerkausprägung steht jedoch nicht im Fokus dieser Arbeit.

In Abb. 4.10 zeigt die Kurve der Probe 1643 eine Schleife in der Abkühlphase. Sie resultiert aus der Temperaturzunahme durch Exothermie, Abkühlung nach dem exothermen Temperaturmaximum von $T \approx 115\text{ °C}$ und erneuter Aufheizung auf die Tempertemperatur von etwa $T \approx 78\text{ °C}$.

Erkenntnisgewinn. Dieser Abschnitt hat die folgenden Erkenntnisse geliefert:

- Hohe Temperaturen bei Gelierung haben hohe Dilatationswerte s_{nG} bei Versuchsende zur Folge, hier $s_{nG} \approx -1,15\%$. Es ist nicht klar ob der Wert von $s_{nG} \approx -1,15\%$ die betragsmäßig größtmögliche Dilatation darstellt, die obere Grenze des Dilatationswertes durch hohe Probertemperaturen wurde wegen der Pyrolysegefahr nicht untersucht
- Es muss jedoch eine Grenze für $s_{nG,max}$ geben. Sie wird spätestens dann erreicht, wenn die Materialtemperatur so hoch wird, dass thermische Pyrolyse einsetzt
- Die Dilatationswerte aus der chemischen Reaktion können sich nicht ändern, weil sich an der Anzahl der zu vernetzenden Moleküle nichts geändert hat. Zur Erinnerung sei auf die lineare Beziehung zwischen volumetrischer Schwindung und Umsatz beziehungsweise Vernetzungsgrad verwiesen, siehe beispielsweise Abb. 2.14. Jedes Material hat seinen eigenen Dilatationswert aus chemischer Reaktion, weil jedes Material über eine bestimmte Anzahl reaktiver Gruppen verfügt
- Die gezeigten Unterschiede können einerseits aus Wärmedehnungen resultieren: Das Material geliert bzw. vitrifiziert bei deutlich höheren Temperaturen, die Wärmedehnung erfolgt über einen größeren Temperaturbereich. Andererseits ist die Bildung unterschiedlicher Netzwerke denkbar und sollte in künftigen Arbeiten genauer untersucht werden.
- Je höher die Maximaltemperatur in der flüssigen und gelartigen Phase, desto stärker dominieren Wärmedehnungseffekte die Gesamtschwindung

Nach den Erkenntnissen aus dem vorigen Abschnitt müssen diese Befunde prinzipiell auch für den betragsmäßig größten Dilatationsendwert in der Rechteckkavität und Verklebungen der Rotorblätter gelten.

4.2.3. Messung an verschiedenen Positionen

Die Rechteckkavität bietet die Möglichkeit, die DMS-Rosette an unterschiedlichen Positionen in das Material einzubringen. Abb. 4.11 zeigt alternative Messpositionen wie in

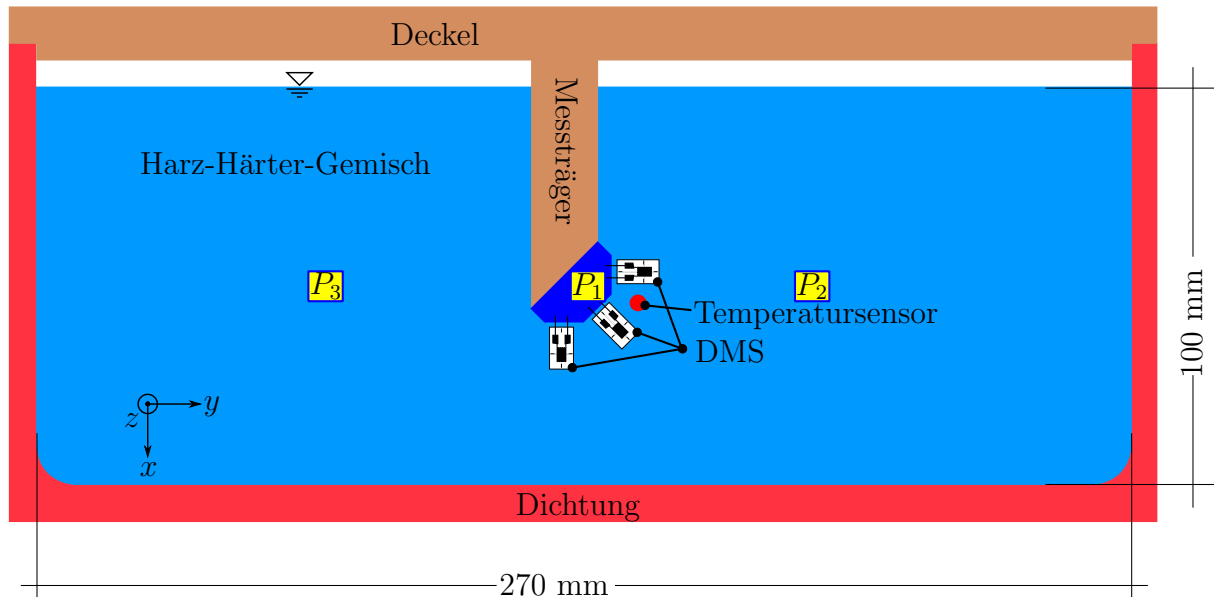


Abb. 4.11.: Alternative Messpositionen P_1 bis P_3

Abschnitt 3.1.2. Diese Untersuchung dient der Beleuchtung des Aspekts, ob die Hauptrichtung sich an unterschiedlichen Messpositionen ähnlich verhält, wenn die Messpositionen in ausreichendem Abstand zueinander und zu den Zonen der Probe, die von den Randeffekten beeinflusst sind, entfernt sind. Sobald sich die Ergebnisse ähneln, ist davon auszugehen, dass die Aussage für breitere Proben gültig ist und sich die Erkenntnisse auch auf die Rotorblattverklebung übertragen lassen. Aus Abb. 4.7 ist das grundsätzliche Verhalten in der Rechteckkavität prinzipiell bereits bekannt: Das DMS-Signal in horizontaler Richtung ε_c ist lange nahe null, weil die Randbedingungen eine Dilatation in horizontaler Richtung verhindern. Das Signal in senkrechter Richtung ε_a hat den größten Wert. Dieses Verhalten lässt sich grundsätzlich in beiden hier überprüften Messpositionen feststellen, wie Abb. 4.12 zeigt. Dazu sind Messungen in den Positionen P_1 und P_2 vorgenommen worden. Aus Symmetriegründen wird angenommen, dass die Ergebnisse der Position drei den Ergebnissen der Position zwei entsprechen. Man erkennt das bereits beschriebene Verhalten: die Signale der horizontalen DMS zeigen auch nach der Gelierung nur eine kleine Änderung, die Signale der vertikalen DMS zeigen den größten Ausschlag. Insofern sind die Ergebnisse an den unterschiedlichen Positionen zumindest qualitativ vergleichbar. Der Grund, warum die Signale der Position zwei zu betragsmäßig größeren Dilatationen kommen, wird in der inhomogenen Aushärtung vermutet.

Der Pfeil markiert Schwankungen im Messsignal zwischen etwa 77 und 79 Stunden. Hier befindet sich das Material aufgrund seiner Temperatur im aufgeweichten Bereich. Interne Spannungen durch chemische Schwindung und Größeneffekte können sich hier gegenüber der Kavität abbauen, was sich durch die markierten Schwankungen äußert.

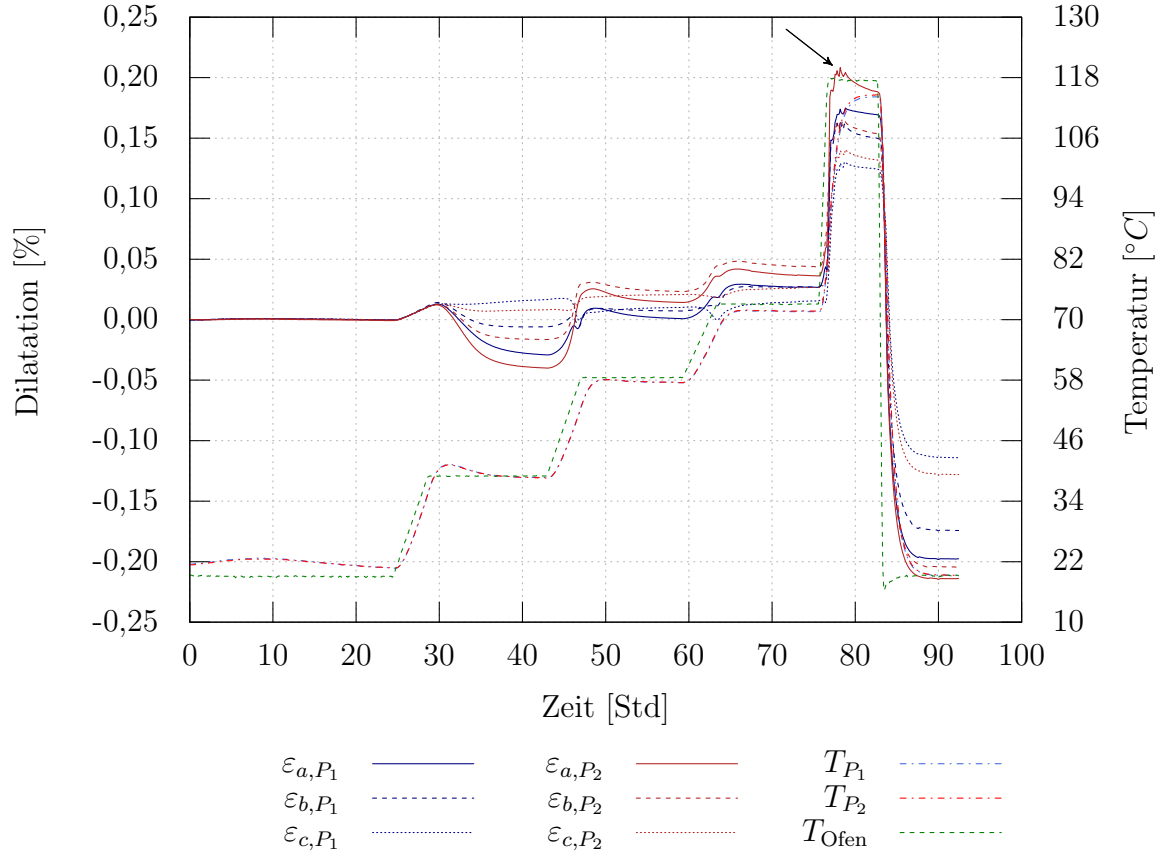


Abb. 4.12.: Dilatationen an verschiedenen Positionen, Probe 1853

Die Darstellung in Abb. 4.13 zeigt die Hauptdehnungen und die Drehung des Hauptkoordinatensystems über der Zeit. Aufgrund der oben bereits erläuterten starken Ausschläge des Winkels ist er erst ab Vitrifizierung des Materials gezeigt. Auch diese Abbildung verdeutlicht, dass sich die Messergebnisse an beiden Positionen qualitativ ähneln. Dies gilt nicht nur für die Hauptdehnungen, sondern auch für die Drehung des Hauptkoordinatensystems.

Man erkennt, dass φ_{P_1} ein lokales Extremum bei etwa $t = 48$ Std. aufweist. Hier dreht sich das KOS der Hauptdehnung um 90° . Bereits kurz zuvor, ab etwa $t = 42$ Std. dreht das KOS an Position 1 in die entgegengesetzte Richtung wie das KOS an Position 2. Nach Auftreten des Extremums orientieren sich beide KOS gleich. Einer entgegengesetzten Drehung liegt in diesem Fall derselbe physikalische Effekt zugrunde, weil die Probengeometrie symmetrisch ist. Gleiches gilt für die Aufheizphase für $t > 75$ Std.. Die Drehung wird ermöglicht, wenn eine Materialerweichung auftritt, wenn also eine bestimmte Temperatur, die Warmformbeständigkeitstemperatur, überschritten wird: unterhalb dieser Temperatur sind die DMS-Signale dominiert durch die Wärmedehnungen des vitrifizierten Materials. Die Wärmedehnung im Festkörperzustand ist in alle Richtungen gleich, daher verhalten sich die DMS-Signale proportional zur Wärmedehnung. Oberhalb dieser Temperatur erweicht das Material, so dass sich die DMS-Signale nicht mehr proportional zur Wärmedehnung verhalten müssen. Der Nenner in Gl. (3.36), die Differenz aus ε_{11} und

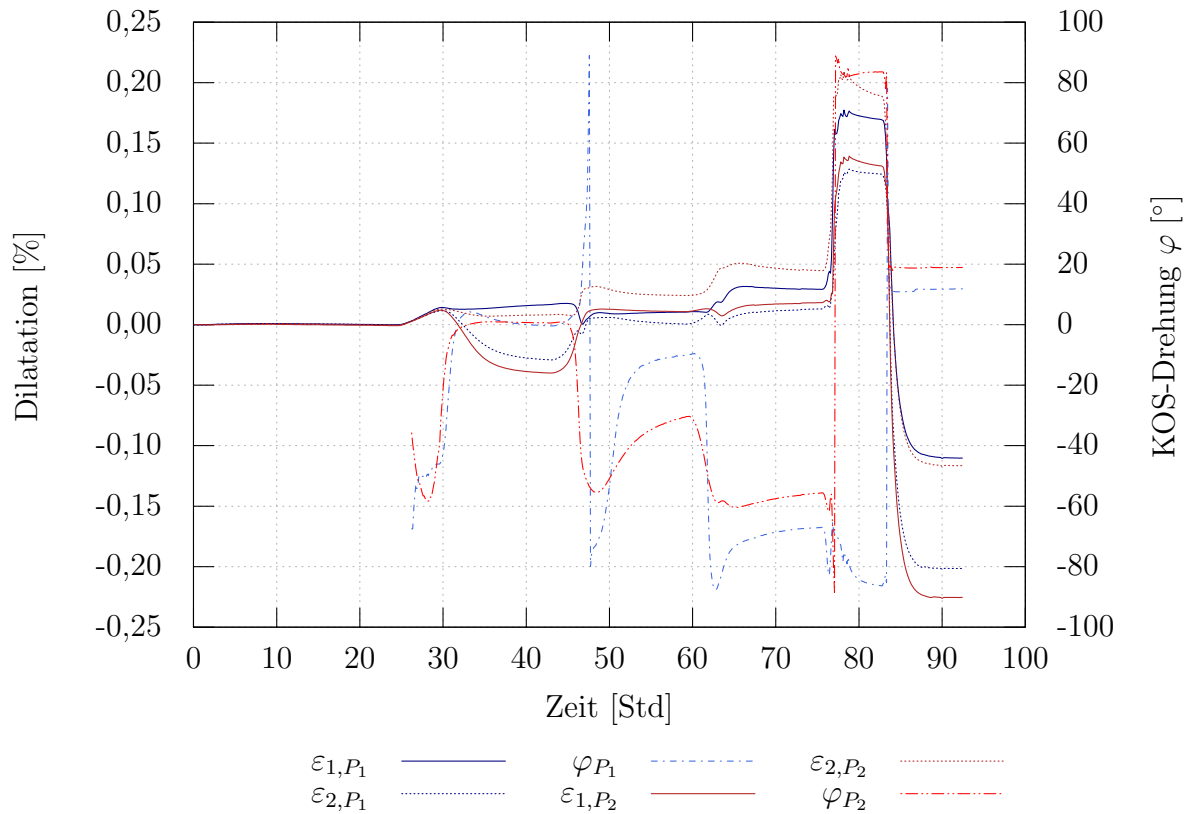


Abb. 4.13.: Drehung des Hauptkoordinatensystems des vitrifizierten Materials über dem Versuchsverlauf, Probe 1853

ε_{22} , kann sein Vorzeichen ändern wenn sich die DMS-Signale überschneiden. So kommt es dann zu der rechnerischen Drehung des KOS um 90° . Die Abb. 4.14 zeigt, wie sich die Dre-

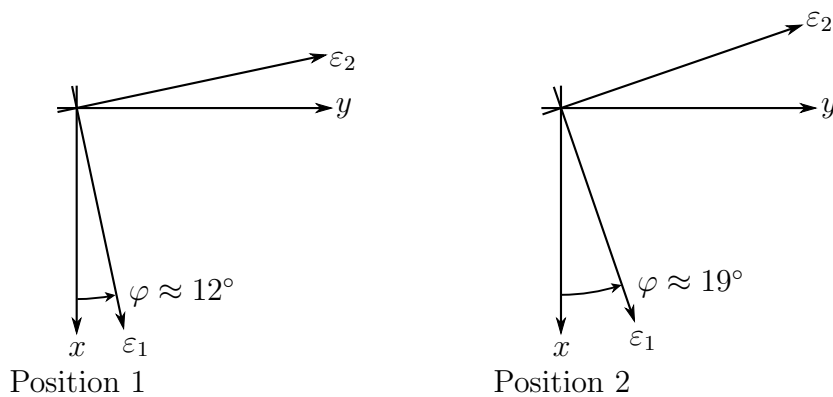


Abb. 4.14.: Drehung des Hauptkoordinatensystems des vitrifizierten Materials am Versuchsende

hung des Hauptachsensystems gegenüber der Bezugsachse, der x -Achse, am Versuchsende darstellt.

Erkenntnisgewinn. Dieser Abschnitt hat gezeigt, dass eine richtungsabhängige Entwicklung der polymerphysikalisch wirksamen Schwindung in der reaktiven Harz-Härter-Mischung besteht und damit die Ergebnisse vorangegangener Abschnitte bestätigt. Zudem konnten die Ergebnisse der Abbn. 4.12 und 4.13 zeigen, dass die Dilatationen in den Hauptrichtungen an beiden Positionen auch quantitativ eine ähnliche Größenordnung erreichen. Einerseits scheint es also gerechtfertigt, anzunehmen, dass auch die zweite Messstelle ausreichend weit von den von Randeffekten beeinflussten Bereichen der Probe entfernt war. Andererseits können diese Ergebnisse als gültig für eben diesen von Randeffekten unbeeinflussten Bereich auch der Hinterkantenverklebung von Rotorblättern angenommen werden. Akzeptiert man diese Annahme, kann man nicht länger von einem homogenen Material in der Hinterkantenverklebung sprechen, weil die Aushärtung inhomogen verläuft. Damit existiert ein Dichtegradient im Material und es scheint auch die Annahme eines homogenen Materialverhaltens auf äußere Belastungen nicht länger angemessen. Inwieweit diese Effekte in der Auslegung der Verklebung von Rotorblättern berücksichtigt werden sollten, ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Der zusätzliche Temperschritt auf $T_c = 120\text{ °C}$ hat zudem gezeigt, dass die Dilatationsendwerte gegenüber einer Tempertemperatur von $T_c < T_G$ noch mal etwas größer werden.

4.2.4. Wärmeausdehnungskoeffizient und Warmformbeständigkeitstemperatur

Die Schwierigkeit, den Wärmeausdehnungskoeffizienten korrekt zu bestimmen, zeigt sich in jeder Grafik, in der die Dilatation über der Temperatur aufgetragen ist, wie z. B. in Abb. 4.4. Während der Aufheizphase überlagert sich die fortsetzende Schwindung bei Temperaturerhöhung der Ausdehnung durch Temperaturerhöhung. Zu Beginn und zum Ende des Experimentes zeigen sich zudem unterschiedliche Steigungen der Dilatationssignale über der Temperatur. Das ist ein Hinweis darauf, dass sich der Wärmeausdehnungskoeffizient des vitrifizierten, aber nur teilgehärteten Materials von dem des vitrifizierten, vollvernetzten Materials unterscheidet.

Abb. 4.15 zeigt ein Experiment in runder Kavität, bei dem sich die Temperatur durch Exothermie auf etwa 120 °C beschränkt, so dass auch eine Extrapolation der Temperaturkompensation der DMS-Signale nicht erforderlich ist. Es bietet aufgrund der hohen Qualität der drei DMS-Signale (keine Sprünge, kein Rauschen im Bereich der erwarteten Wärmeformbeständigkeitstemperatur) auch gute Voraussetzung zur Auswertung im Hinblick auf den Wärmeausdehnungskoeffizienten und Warmformbeständigkeitstemperatur. Abb. 4.16 zeigt in der oberen Darstellung die Auswertung des Wärmeausdehnungskoeffizienten, unten die Auswertung der Warmformbeständigkeitstemperatur. Für deren Auswertung sind im Bereich dieses Übergangs händisch zwei Tangenten an die Kurve gelegt und ihr Schnittpunkt ausgewertet worden. Dies Verfahren hat sich bei der Auswertung von DMA Signalen bewährt und kommt in ähnlicher Weise mit drei Tangenten auch bei der Auswertung von DSC-Signalen zum Einsatz [ISO13].

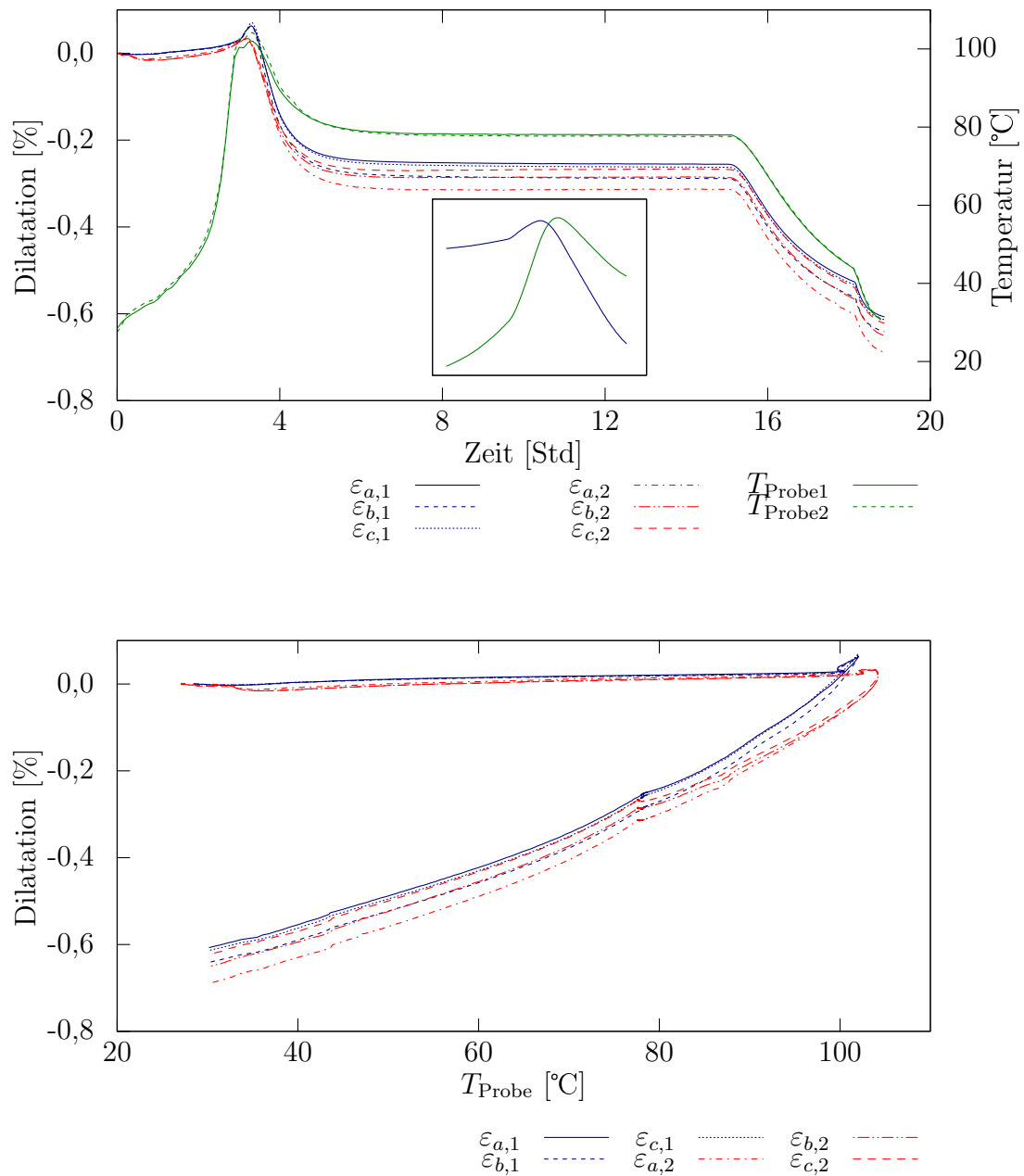


Abb. 4.15.: Dilatations-Verlauf, Probe 1637. Oben die Darstellung im Zeitbereich, unten im Temperaturbereich

Das eingesetzte Bild in der oberen Abbildung 4.15 zeigt, dass das DMS-Signal sein Maximum erreicht, bevor die Temperatur ihr Maximum erreicht. Das deutet darauf hin, dass es sich bei dem DMS-Maximum um den Übergang von der Gel- in die Feststoffphase handelt, so dass im weiteren Verlauf die DMS deformiert werden und die weitere Reaktion diffusionsdominiert verläuft. Aufgrund der dadurch abnehmenden Reaktionsrate geht

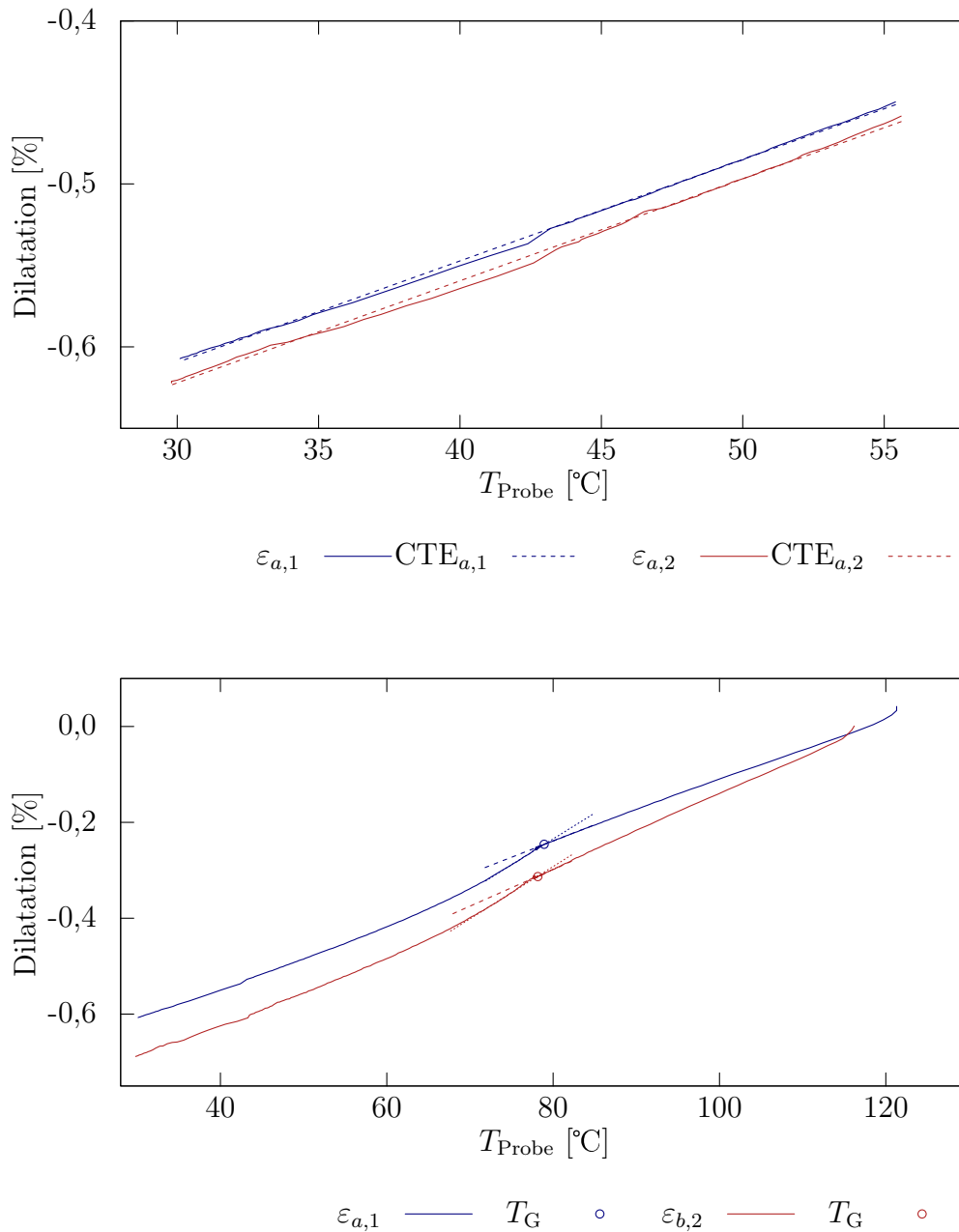


Abb. 4.16.: Dilatations-Temperatur-Verlauf, Probe 1637. Oben die Interpolation des Wärmeausdehnungskoeffizienten, unten die Auswertung zur Warmformbeständigkeitstemperatur (hier: $T_G = T_{\text{Vit}}$)

auch die Temperatur zurück. Dieses Verhalten wird so erwartet, so dass im Allgemeinen auch der Temperaturrückgang aus der exothermen Reaktion den Übergang in den diffusionsdominierten Teil der Reaktion kennzeichnet. In vielen Versuchen wird dieser Effekt

von der hohen Maximaltemperatur durch Exothermie und dem zugehörigen hohen Fehler durch lineare Extrapolation des Temperaturkompensationspolynoms überdeckt.

Tabelle 4.3 zeigt den Vergleich der Glasübergangstemperaturbestimmung der DSC- und

	T_G DMS [°C]	T_G DSC [°C]
$\varepsilon_{a,1}$	79,0	89,8
$\varepsilon_{a,1}$	78,2	88,5

Tab. 4.3.: Vergleich T_G aus DSC- und DMS-Messung

der DMS-Methode. Die DSC liefert Glasübergangstemperaturen, die etwa zehn Kelvin höher liegen, als die mit der DMS-Methode ermittelten. Diese Differenz zeigt sich über mehrere Versuche.

Erkenntnisgewinn. Die DMS-basierte in-situ Schwindungserfassung kann zumindest unterhalb der Glasübergangstemperatur T_G Wärmeausdehnungskoeffizienten zuverlässig ermitteln. Die Übereinstimmung mit Ergebnissen aus Messungen mit herkömmlichen Methoden kann als gut bewertet werden, siehe Abb. 2.16 auf S. 36. Oberhalb der T_G müssen die Ergebnisse in weiteren Arbeiten genauer untersucht werden. Hier ergeben sich größere Abweichungen zu herkömmlichen Methoden, deren Ursache hier nicht restlos geklärt werden konnte. Vermutlich verhält sich die herkömmliche Methode im erweichten Zustand oberhalb T_G anders als die DMS-basierte Schwindungserfassung. Bei der herkömmlichen Methode drückt ein Stempel auf das Material und misst die Verschiebung während der Temperaturerhöhung. Zu untersuchen wäre, ob die Materialerweichung oberhalb der T_G dafür verantwortlich ist, dass der Messstempel mit zunehmender Temperatur eine größere Verschiebung zurücklegt und daher ein größerer Wärmeausdehnungskoeffizient gemessen wird.

4.3. Übertragbarkeit der DMS-basierten in-situ Schwindungserfassung

In [Hol01] hat der Autor für anorganische Füllstoffe nachgewiesen, dass der Zusammenhang zwischen Gesamtvolumenschwindung und Füllgrad nahezu linear ist.

Die Versuche 1640 (Tempertemperatur 80 °C) und 1641 (Tempertemperatur 116 °C) haben an sechs Proben unterschiedliche Füllgrade mit einem kalzinierten Silica-Kaolinit-Gemisch (Hoffmann Minerals Z91 [Min15]) in runder Kavität untersucht. Der Füllstoffanteil oder die Füllstoffkonzentration wird hier mit Gewichtsanteilen angegeben, Englisch parts by weight oder pbw. Dabei konnten die Ergebnisse von [Hol01] nicht bestätigt werden. Vielmehr zeigt sich, dass die eindimensionale Schwindung nach Gelierung für alle drei Konzentrationen des anorganischen Füllstoffes im Rahmen der Streuung gleich ist. Die Konzentrationen der Mischungen von RIMR135/RIMH137 sind Tab. 4.4 zu entnehmen. Inter-

Probe	Konzentration [pbw]	Schwindung n. Vit. [%]	Schwindung n. T. [%]
1640-1	0	-0,10	-0,36
1640-2	10	-0,11	-0,35
1640-3	20	-0,12	-0,33
1641-1	0	-0,11	-0,49
1641-2	10	-0,11	-0,50
1641-3	20	-0,12	-0,47

Tab. 4.4.: Füllstoffkonzentrationen sowie gemittelter Schwindung vor dem Heizen (v. H.) und nach dem Heizen (n. H.)

essant ist die Schwindung nach Vitrifizierung und vor Einschalten der externen Heizung (Schwindung n. Vit. in Tab. 4.4), sie ist für beide Temperzyklen etwa gleich groß und liegt in derselben Größenordnung wie in anderen Experimenten. Die im Vergleich zu anderen Experimenten kleinere Schwindung nach der Temperung (Schwindung n. T. in Tab. 4.4) geht auf die geringere Tempertemperatur von 80 °C für den Versuch 1640 zurück, Versuch 1641 wurde mit 116 °C getempert. Diese Ergebnisse sind konsistent mit vorigen Abschnitten.

Dass die Ergebnisse von [Hol01] nicht bestätigt wurden, kann mehrere Ursachen haben. Einerseits unterscheidet sich die DMS-basierte Schwindungserfassung grundsätzlich von der Methode in [Hol01]. Andererseits geht es in der vorliegenden Arbeit ausschließlich um die eindimensionale Schwindung nach der Gelierung, in [Hol01] jedoch um Gesamtvolumenschwindung. Zudem hat [Hol01] festgestellt, dass Füllstoffform und -Typ einen Einfluss darauf haben, wie sich die Gesamtvolumenschwindung über dem Füllstoffgehalt ändert. Die Autorin von [Arl11] konnte bestätigen, dass der Einfluss von Füllstoffen auf die polymerphysikalische Gesamtvolumenschwindung von der Form der Füllstoffe abhängt. Auch in [Abl18] hat der Autor durch DSC-Messungen gezeigt, dass die Reaktionsenthalpie bezogen auf die reine Reaktionsharzmasse in Gegenwart von Füllstoffen abnimmt. Die netzwerkverändernden Effekte von Füllstoffen allgemein müssen auf molekularer Ebene noch weiter untersucht werden. Insbesondere der Aufbau von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Reaktionsharzmasse und Füllstoff kann die Molekülbeweglichkeit mit steigendem Füllstoffgehalt stärker herabsetzen und so für eine andere Vernetzung sorgen.

REM-Aufnahmen beider gefüllter Materialien zeigen, dass der Füllstoffgehalt wahrscheinlich nicht hoch genug war, um Schwindung nach Gelierung signifikant zu beeinflussen. Abb. 4.17 zeigt, dass selbst für 20 pbw Füllstoff zwischen den Füllstoffpartikeln so viel Matrixmaterial vorhanden ist, dass das Matrixmaterial wie üblich schwinden kann. Die Ursache für die in anderen Veröffentlichungen gemessene Reduktion der Schwindung kann einerseits in der Verdrängung reaktiver, also vernetzender und damit schwindender Masse durch Füllstoff liegen, andererseits beziehen sich andere Veröffentlichungen meistens auf die Gesamtvolumenschwindung und nicht auf die Schwindung nach Gelierung.

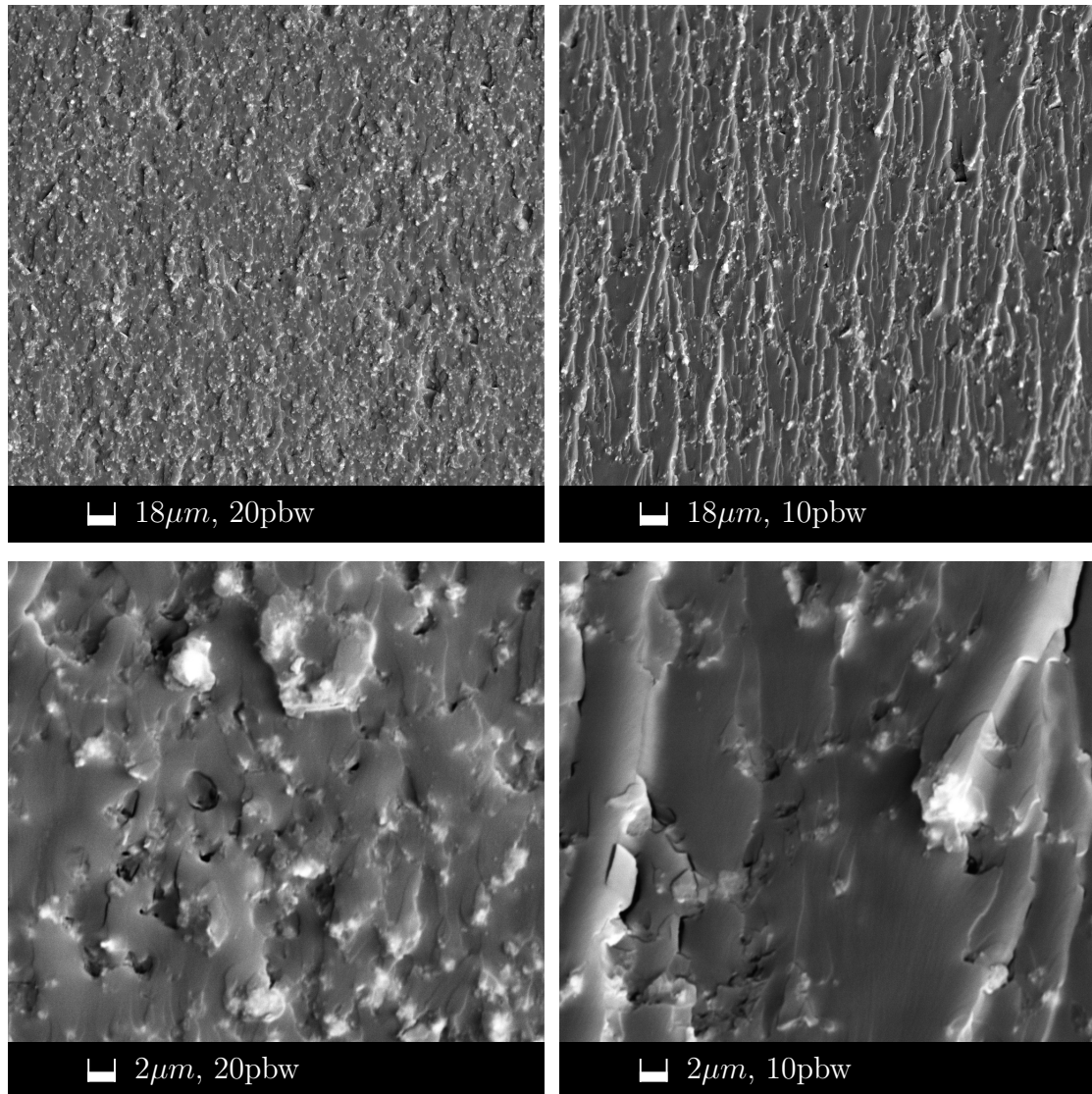


Abb. 4.17.: REM-Aufnahmen der Bruchflächen. Links 20 pbw, rechts 10 pbw

Bereits 1972 hat Solomko in [Sol74] veröffentlicht, dass sich um die Füllstoffe in dreidimensional vernetzenden Polymeren eine Übergangszone ausbildet, in der das Netzwerk von seinem durch den Füllstoffpartikel gestörten Aufbau in das normale Polymernetzwerk übergeht. In dieser Übergangszone liegt dann eine dritte Phase vor, die auch die Materialeigenschaften beeinflusst. [Tam38; BC40] bezeichnen die Zone um Füllstoffe, die das Netzwerk beeinflussen, als Lyosphäre (Gegenwart einer Hülle adsorbierten Mediums, ebenda aus Gas oder Wasser). Die Dicke dieser Interphase wird in [Hol01] mit einem Bereich von $0,001 \dots 120 \mu m$ angegeben. Sie hängt davon ab, welcher Füllstoff dem Polymer in welcher Konzentration zugegeben wurde.

[Hol01] hat nachgewiesen, dass sich die Gesamtschwindung mit zunehmendem Füllstoffanteil reduziert. Allerdings hat der Autor seine Messwerte auf die Gesamtmasse bezogen, nicht auf die Harzmasse – es fand also keine Korrektur der angegebenen

Schwindung um den Füllstoffanteil statt. Sind die hier gemessenen eindimensionalen Dilatationsendwerte (Schwindung nach Gelierung) für unterschiedlich gefüllte Systeme gleich, muss sich die in [Hol01] gemessene Reduktion auf diejenige Schwindung beziehen, die vor der Gelierung stattfindet. Weiter muss das hier nachgewiesene Verhalten bedeuten, dass sich die Interphase ändert: wahrscheinlich wird sie mit steigendem Füllstoffgehalt größer und das polymere Netzwerk in unmittelbarer Nähe des Füllstoffes weniger dicht. Diese Effekte müssen sich mit anderen Messmethoden auf Molekülebene verifizieren lassen.

Auch [Fie09] hat diese Effekte untersucht und für eine langfaserverstärkte Reaktionsharzmasse Spannungen in direkter Umgebung der Langfasern untersucht und findet ebenfalls eine Zone (Interphase) neben der Faser, in der das Material Radial- Umfangs- und Tangentialspannungen ausgesetzt ist. Die Autorin von [Arl11] geht daher davon aus, dass Matrixmaterial und Füllstoff kein Zweiphasensystem bilden, sondern aufgrund der entstehenden Interphase ein Dreiphasensystem.

Munz hat in [Mun99] die Existenz der Interphase eines Epoxy-Amin-Gemisches neben einer Kohlenstofffaser mithilfe eines Rasterkraftmikroskops nachgewiesen. Der Autor merkt an, dass in Abhängigkeit der molekularen Oberfläche des Fremdstoffs eine Phasenseparation (Entmischung) von Harz und Härter möglich ist, die dann die Entstehung der Interphase erklärt: der primäre chemische Effekt ist die Entmischung an einer Schlichte, deren Reaktivität höher ist als die Reaktivität der eingesetzten Harze. So reagieren die Härter dann zunächst mit der Schlichte und stehen für die Reaktion mit dem Harz nicht mehr zur Verfügung.

Die Entmischung von Harz und Härter durch das Epoxi-Sizing von Glasfasern sehen auch die Autoren von [WBC98] als Ursache dafür an, dass es zur Ausbildung einer Interphase kommt.

Die Ergebnisse von [Hol01] konnten hier weder qualitativ noch quantitativ reproduziert werden. Dafür gibt es einige Gründe: Die hier eingesetzte Messmethodik unterscheidet sich substantiell von derjenigen, die [Hol01] eingesetzt hat, die Füllgrade, Füllstoffe und Matrixsysteme waren unterschiedlich und auch die Fragestellung unterscheidet sich. Während hier die Schwindung nach einsetzender Gelierung interessiert, hat [Hol01] die Volumengesamtschwindung gemessen. Auch der Aspekt, ob ein gemessener Schwindungswert um den Füllstoffanteil korrigiert werden muss oder nicht, ist in beiden Arbeiten unterschiedlich bewertet worden. Hier ist die polymerphysikalische Vernetzungsschwindung untersucht worden, dort die globalen Effekte diverser Füllstoffe auf die Matrix während des gesamten Härungsverlaufs.

Erkenntnisgewinn. Dieser Abschnitt hat gezeigt, dass für die hier untersuchten Füllgrade keine Änderung der polymerphysikalisch wirksamen Schwindung messbar ist und hat Erklärungsansätze dafür gefunden. Das ist eine wichtige Erkenntnis, denn frühere Veröffentlichungen suggerieren aufgrund der fehlenden Differenzierung zwischen chemischer und polymerphysikalisch wirksamer Schwindung auch den Rückgang der polymerphysikalisch wirksamen Schwindung mit zunehmendem Füllstoffgehalt. Unter diesem Aspekt schien ein hoher Füllgrad wünschenswert. Nach den Ergebnissen dieses Abschnittes ist es jedoch nur bedingt zielführend, einen hohen Füllstoffanteil anzustreben. In Anwesenheit von Füllstoffen nehmen die Netzwerkdichte und die makroskopische Gesamtschwindung aufgrund von Verdrängungseffekten ab. Die polymerphysikalisch

wirksame Schwindung bleibt in den hier geprüften Grenzen jedoch konstant. Zu untersuchen sind jedoch noch die Grenzen der Gültigkeit dieser Ergebnisse hinsichtlich maximal möglicher Füllgrade und anderer Füllstoffklassen, wie beispielsweise Füllstoffe mit funktionalisierten, also reaktiven Oberflächen. Auch eine Untersuchung der Interphase zwischen Füllstoffpartikel und Matrixmaterial verspricht neue Erkenntnisse, auch hinsichtlich entstehender interner Spannungen.

Nichtsdestotrotz kann ein hoher Füllgrad für die Minimierung der Gesamtschwindung sorgen, indem er reaktive Masse verdrängt und so einerseits die Maximaltemperatur durch Exothermie begrenzt und andererseits selbst nicht schwindet. Dieser Effekt der makroskopischen Reduktion der Gesamtschwindung ist jedoch von der mikroskopischen polymerphysikalischen Schwindung zu unterscheiden.

4.4. Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Die vorigen Abschnitte haben zunächst gezeigt, in welcher Form sich gemessene Daten darstellen. Dazu gehört, die Dilatationswerte über Zeit und Temperatur aufzutragen sowie die Drehung des Haupt-KOS über dem Versuchsverlauf. Die Dilatations-Zeit-Darstellung ermöglicht die Identifikation der Gelierungstemperatur: sobald die DMS-Signale negative Werte annehmen, ist die Harzmasse so weit geliert, dass sie die DMS verformt.

Die Randbedingungen haben ebenfalls einen Einfluss auf die Dilatationsendwerte. Kann sich die Reaktionsharzmasse beispielsweise in horizontaler Richtung in der Rechteckkavität nicht frei deformieren (z. B. Abb. 4.6), stellen sich kleinere Werte ein. Das kann einerseits bedeuten, dass das Netzwerk weniger dicht ist, dass also ein sog. „freies Volumen“ entsteht (siehe auch [Blu02]), andererseits können sich interne Spannungen ausgebildet haben. Es können auch beide Effekte gleichzeitig auftreten.

Auch die Temperaturentwicklung beeinflusst die Ergebnisse. Für hohe Temperaturen bei Gelierung und Vitrifizierung zeigt die DMS-basierte Schwindungserfassung hohe Dilatationswerte, für Gelierung und Vitrifizierung bei Raumtemperatur zeigt sie niedrige Dilatationswerte. Insbesondere Abb. 4.9 zeigt den Zusammenhang zwischen Temperatur und Dilatationswerten sehr deutlich.

Der aussagekräftigste Dilatationswert wird abgelesen, wenn das Material bei Raumtemperatur geliert und vitrifiziert und moderat zur Vollaushärtung gebracht wird, wie beispielsweise in Abb. 4.3: es liegt vor der Temperung ein glasartiges, unvollständig vernetztes Material vor. Für diese Experimente liegt der Dilatationsendwert bei $s_{nG}(\alpha_1) \approx -0,15\%$. Die Größenordnung ist im Abschnitt „Rechnerische Abschätzung der Schwindung“ (Abschnitt 3.2) so auch bestimmt worden. Entgegen der Erwartung von $s_{nG} = -0,7\%$ aus Abschnitt 3.1.1 fällt also diejenige eindimensionale polymerphysikalische Vernetzungsschwindung, die einen Beitrag zur Entstehung interner Spannungen leisten kann, noch mal kleiner aus. Der Hauptgrund dafür wird sein, dass zwischen Gelierung und Vitrifizierung ein Bereich vorliegt, in dem die Kompensation der Schwindung durch Nachfließen anfänglich noch gegeben ist, im weiteren Verlauf immer schwieriger wird. Nimmt man für Gelierung und Vitrifizierung an, dass sie gleichzeitig eintreten, erhält man die höheren Werte von $s_{nG} = -0,7\%$. Als neue Erkenntnis dieser Arbeit kann demzufolge auch gelten, dass die Unterscheidung zwischen Gelierung und Vitrifizierung sowie die zugehörigen

Umsätze wichtig für die Bestimmung der polymerphysikalisch wirksamen Schwindung ist. Die oft beschriebene Definition eines Gelpunktes alleine ist für diese Art der Untersuchung nicht geeignet.

Die Versuche in der Rechteckkavität haben Aufschluss über die Richtungsabhängigkeit der Schwindung gegeben. Da die Geometrie der Probe in Anlehnung an die Rotorblattverklebung gewählt wurde, liefern die gewonnenen Erkenntnisse Hinweise darauf, welche Effekte in der Hinterkantenverklebung auftreten können, insbesondere bezüglich der Überlagerung von Schwindung und Wärmedehnung wie weiter oben beschrieben. Die grundsätzlichen Zusammenhänge sind auf Verklebungen mit einer Verklebedicke von etwa 18 mm anwendbar.

Ein Vergleich der Dilatationswerte zu bestimmten Zeiten ist grundsätzlich nur dann sinnvoll, wenn auch die Umsätze zu diesen Zeitpunkten vergleichbar waren, da gilt $s_{nG} = s_{nG}(\alpha)$. Die vollständige Liste der Umsätze der hier gezeigten Versuche finden sich in Tab. A.1 im Anhang.

Die Fehlerabschätzung hat die wichtigsten möglichen Fehler aufgezeigt und ihren Einfluss hinsichtlich der Messergebnisse beurteilt: im Bezug auf die Erkenntnisse grundlegender Zusammenhänge von Zeit, Temperatur und Umsatz auf die Messergebnisse können die erwähnten Fehler vernachlässigt werden.

4.4.1. Bewertung der DMS-basierten in-situ Schwindungserfassung

Die Bewertung der Methode im Hinblick auf ihre Plausibilität ist unerlässlich, um zu klären, unter welchen Randbedingungen die neu gewonnen Erkenntnisse und Ergebnisse gültig sind.

Abschnitt 3.1 hat durch Überlegungen erklärt, welchen Verlauf die zu messende Dilatation sowohl über der Zeit als auch über der Temperatur und dem Umsatz annehmen muss. Die Ergebnisse aus Abschnitt 4.1 haben mit sehr guter Übereinstimmung gezeigt, dass die Messungen die Erwartungen bestätigen. So konnten beispielsweise die Zeit und Temperatur bei Gelierung t_{Gel} und T_{Gel} sowie t_{Vit} und T_{Vit} sehr deutlich aus der Messung gewonnen werden. Der Vergleich mit der etablierten Methode der Rheologie hat gezeigt, dass der Ansatz der DMS-basierten in-situ Schwindungserfassung bezüglich t_{Gel} und t_{Vit} sowie T_{Gel} und T_{Vit} ein vergleichbares Ergebnis wie die etablierte Methode liefert. Auch der Wärmeausdehnungskoeffizient ließ sich unterhalb der T_G aus den gemessenen Daten sehr gut interpretieren. Auch er ist vergleichbar mit Werten, die mit etablierten Methoden gemessen wurden. Aufgründdessen kann die neu entwickelte DMS-basierte in-situ Schwindungserfassung als plausibel unter den hier gegebenen Randbedingungen und die so erzielten Ergebnisse als gültig angesehen werden.

Die Ergebnisse stimmen zudem sehr gut mit anderen veröffentlichten Werten überein, wenn man sie auf die Volumenschwindung extrapoliert: Für einen angenommenen Umsatz bei Vitrifizierung von $\alpha_{Vit} = 0,92$ bei üblichen Temperaturen zwischen 40...60 °C stellen die gemessenen Werte etwa acht Prozent der eindimensionalen Gesamtschwindung dar. Für Gelierung bzw. Vitrifizierung bei Raumtemperatur hat sich in diesen Messungen eine eindimensionale Dilatation von ca. $s_{nG} = -0,15 \%$ bei $\alpha \approx 1$ eingestellt, siehe z. B. Abb.

4.3. Unter der Annahme, dass die Schwindung in alle drei Raumrichtungen gleich groß ist, kann Gl. (3.4) aus Abschnitt 3.1.1 nach S aufgelöst werden und es gilt

$$S = 1 - \left(1 - \frac{s_{\text{nG}}}{\alpha_{\text{Vit}}}\right)^3 = 1 - \left(1 - \frac{-0,0015}{0,08}\right)^3 \approx -0,057 \quad (4.1)$$

Damit liefern die Messungen eine volumetrische Gesamtschwindung von $S \approx 5,7 \%$ (Gl. (4.1)), die rechnerische Abschätzung nach Abschnitt 3.2 für $s_{\text{nG}} = 0,13 \%$ eine volumetrische Gesamtschwindung von $S \approx 4,9 \%$

$$S = 1 - \left(1 - \frac{-0,0013}{0,08}\right)^3 \approx -0,05 \quad (4.2)$$

Diese Ergebnisse liegen im Bereich des Erwartungswertes von $S = 5,1 \%$ (formuliert in Abschnitt 3.1.1, S. 53) und stimmen mit den Werten in anderen Veröffentlichungen [Hol01; Wen05; Blu02; Ant+06; Yag13; Hüt15; Bro15; Bro16] überein. Für die Berechnungen interner Spannungen unter Nutzung der hier vorgestellten Verfahren können diese Ergebnisse daher als konservativ gelten.

Es steht mit der DMS-basierten Schwindungserfassung ein Werkzeug zur Verfügung, mit dem sich Temperzyklen auf verschiedene Ziele (z. B. Temperzeit für geringe interne Spannungen) optimieren, Produkte miteinander vergleichen (z. B. mit unterschiedlichen Formulierungen, Füllgraden und/oder Füllstoffen) und Hinweise auf die Erklärung von Vorschädigungen in der Hinterkantenverklebung (z. B. durch Risse) finden lassen. Insbesondere für den letzten Punkt ist jedoch eine tiefer gehende Untersuchung des Materialverhaltens im Mehrschichtverbund von FKV unter mehrdimensionaler Beanspruchung erforderlich.

4.4.2. Bewertung der Arbeitshypothesen

Im ersten Kapitel wurden die Arbeitshypothesen vorgestellt. Es liegen nun alle Ergebnisse vor, so dass die Hypothesen bewertet werden können. Zur Erinnerung die Hypothesen:

1. Die chemische Reaktion von Harz und Härter hat die sogenannte Vernetzungsschwindung zur Folge, die sich unter verschiedenen Perspektiven betrachten lassen:
 - Volumenschwindung oder Volumendilatation S : Differenz aus Anfangsvolumen bei $t = 0$ und Volumen bei Reaktionsende, bezogen auf das Anfangsvolumen bei $t = 0$: $S = \frac{\Delta V}{V_0}$
 - Längenschwindung oder eindimensionale Dilatation s : Beitrag der Längenänderung in einer der drei Raumrichtungen zur Volumenschwindung: $s = \frac{\Delta l}{l_0}$
 - chemische Schwindung: Anteil aus der chemischen Reaktion an der Gesamtschwindung, eindimensional oder volumetrisch betrachtet
 - polymerphysikalische Schwindung oder polymerphysikalisch wirksame Schwindung, eindimensional (s_{nG}) oder volumetrisch betrachtet (S_{nG}), bezeichnet denjenigen Anteil an der Schwindung, der einen Beitrag zur Entstehung innerer Spannungen liefert. Diese Schwindung tritt erst auf, wenn das Material im Verlauf der Vernetzungsreaktion Kräfte übertragen kann

- thermische Deformation: Anteil der Wärmedehnung an der Gesamtschwindung, eindimensional oder volumetrisch betrachtet
 - Gesamtschwindung: Schwindung, die nach Prozessende messbar ist. Eindimensional oder volumetrisch betrachtet
2. Die Vernetzungsschwindung kann an unterschiedlichen Orten der Reaktionsharzmasse aufgrund unterschiedlicher Reaktionsfortschritte zu unterschiedlichen Zeiten stattfinden. Aufgrunddessen und wegen unterschiedlicher Steifigkeiten von Klebstoff und angrenzender Materialien unterliegt der Klebstoff Zwangsrandbedingungen, die zu einem ortsabhängigen mehrdimensionalen Spannungszustand innerhalb des Klebstoffes führen können
 3. Die Schwindung führt so zu einer volumetrischen Beanspruchung des Materials bereits vor dem Aufbringen äußerer Lasten, weil durch die Bauteil- und Klebegeometrie eine Behinderung der Schwindung gegeben sein kann
 4. Die Schwindung ist abhängig von diversen Parametern wie z. B. Temperaturen oder Füllstoffen
 5. Zu den beschriebenen Rissen führt lediglich die polymerphysikalische Schwindung

Die Ansätze und Experimente innerhalb dieser Arbeit haben gezeigt, dass die ersten beiden Hypothesen zutreffen. Insbesondere die Versuche in rechteckiger Kavität haben gezeigt, dass die ausgeprägte Richtungsabhängigkeit existiert. Auch die Entstehung eines mehrdimensionalen Verzerrungszustandes konnte durch die Verwendung von DMS-Rosetten nachgewiesen werden.

Es wurde gezeigt, dass die messbare Schwindung von mehreren Parametern abhängig ist. Dazu gehören die Haftung an der Kavität, Temperaturen wie die Gelierungstemperatur T_{Gel} , die Tempertemperatur T_c und die Heizrate. Auch die Formulierung beeinflusst die Schwindung. Die Füllstoffe, in der Art und den Mengen wie hier eingesetzt, konnten nicht zu den Parametern gezählt werden, die die polymerphysikalische Vernetzungsschwindung nach Gelierung maßgeblich beeinflussen, so dass die vierte Hypothese als in Teilen bestätigt ($s_{\text{nG}} = s_{\text{nG}}(T, \text{Formulierung})$) und in einem Aspekt als vorläufig widerlegt ($s_{\text{nG}} \neq s_{\text{nG}}(\text{Füllstoffanteil})$) betrachtet werden muss. Um den Einfluss von Füllstoffen auf die eindimensionale Schwindung s_{nG} zu untersuchen, ist eine tiefergehende Untersuchung unter Berücksichtigung von Art, Form und Gewichtsanteil der Füllstoffe sowie die eindeutige Unterscheidung zwischen chemischer und polymerphysikalischer Vernetzungsschwindung sowie die Berücksichtigung globaler und lokaler Effekte erforderlich.

Zur fünften Hypothese: Die Entstehung von Rissen in der Hinterkantenverklebung konnte nicht restlos geklärt werden, weil Risse in den durchgeführten Versuchen nicht aufgetreten sind und die Methodik in einer realen Verklebung noch nicht eingesetzt werden konnte. Trotzdem haben sich Hinweise ergeben, wie die Risse entstehen können. Zum einen wurde die Größenordnung der polymerphysikalisch wirksamen Schwindung festgelegt: $s_{\text{nG}} \approx -0,15 \%$. Es ist unwahrscheinlich, dass diese Größenordnung der Dilatation, selbst wenn sie im Raum auftritt, Risse verursachen kann. Abb. 4.18 vergleicht die unterschiedlichen Schwindungen und die Wärmedehnung. Für hohe Gelierungs- und Vitrifizierungstemperaturen wie etwa 80°C wird die Dilatation aus Wärmedehnung bei der

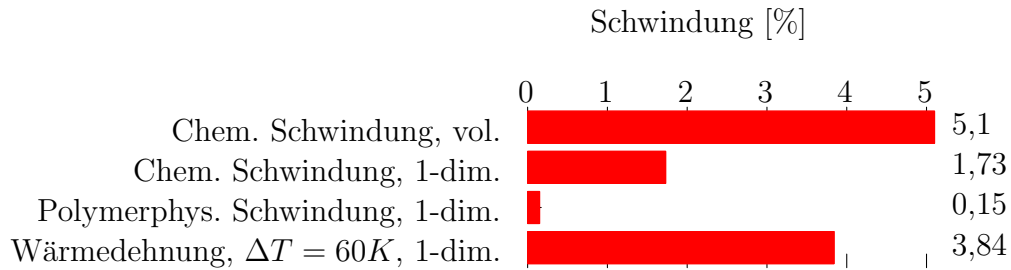


Abb. 4.18.: Beiträge unterschiedlicher Schwindungen und thermischer Ausdehnung zur Gesamtdilatation

Abkühlung auf Raumtemperatur, also mit einer Temperaturdifferenz von $\Delta T = 60K$, dominierend gegenüber der Schwindung nach Gelierung s_{nG} . Unter diesem Aspekt und der Temperaturführung im realen Prozess scheint das Auftreten von Rissen eher durch Wärmedehnung getrieben zu sein als durch chemische Schwindung. Erst durch weitere Untersuchungen kann die Ursache für die Risse zweifelsfrei geklärt werden.

4.5. Einfluss der Temperung auf mechanische Eigenschaften

Zur vollständigen, systematischen Beschreibung duromerer Polymere gehören neben den chemisch-physikalischen Prüfungen wie beispielsweise Enthalpiemessungen oder Untersuchungen zur Rheologie auch die mechanischen Untersuchungen wie Zug- und Schubversuch. Ergebnisse dieser Versuche sind in diesem Abschnitt beschrieben. Dabei liegt der Schwerpunkt der mechanischen Untersuchungen auf dem Zugversuch, weil für die Materialklasse unverstärkter Kunststoffe im Allgemeinen makroskopische Isotropie und Homogenität angenommen wird. Isotropie bedeutet, dass der Zugversuch ausreichend ist, um andere Größen aus dessen Ergebnissen zu berechnen. Um diese Annahme zu verifizieren, ist an RIMR135 mit RIMH137 unterschiedliche Schubversuche durchgeführt worden. Gilt Isotropie und Homogenität, gilt auch Gl. (4.3) zur Bestimmung des berechneten (Index b) Schubmoduls G_b . Für die folgenden Ergebnisse gilt $\nu = 0,38$ auf Grundlage dafür des Zugversuches in Abb. A.8 und $E = 3260 \text{ MPa}$ aus demselben Zugversuch:

$$G_b = \frac{E}{2(1 + \nu)} = \frac{3260 \text{ MPa}}{2(1 + 0,38)} = 1181 \text{ MPa} \quad (4.3)$$

Die im weiteren Verlauf dargestellten Ergebnisse sind an einzelnen Proben aus dem Prüflos ermittelt worden. Die ausgewählten Proben sind diejenigen, die am dichtesten am Mittelwert des Moduls und der Bruchdehnung liegen.

4.5.1. Schubversuch

Es stehen mehrere Prüfmethoden zur Verfügung, mit denen sich die Schubeigenschaften überprüfen lassen. Tab. 4.5 vergleicht die Rail-Shear Geometrie (vergl. Abb. A.6 im An-

	Versuch	G_b [MPa]	G_{Norm} [MPa]	G_{int} [MPa]	τ_{Bruch} [MPa]	γ_{Bruch} [%]
RIMR135, RIMH137	Torsion	1108	1050	1063	41,5	10,32
RIMR135, RIMH137	Rail Shear	1092	1028	1027	41,5	10,32

Tab. 4.5.: Ergebnisse des Schubversuchs. Interpolierte Moduln mit einem Polynom siebter Ordnung, τ und γ aus Messung

hang, S. 157) mit dem Eigenentwurf einer Torsionsprobe (vergl. Abb. A.7 im Anhang, S. 158).

Der mit dem für $\alpha = 1$ aus Tab. 4.6 aus den Schubproben nach Norm (Rail Shear) oder aus $G = \frac{M}{r}$ für die Torsionsprobe bestimmte Schubmodul G_b stimmt gut mit dem berechneten Schubmodul aus Gl. (4.3) aus dem Zugversuch überein. Daher ist die Annahme, es handle sich bei den Epoxiden um homogene, isotrope Materialien, zunächst gerechtfertigt. Dies gilt nach den Erkenntnissen dieser Arbeit jedoch nur solange, wie auch die Temperaturverteilung, die Reaktionsrate α sowie die Ausprägung des Netzwerkes während der Temperung homogen waren. Die Annahme ist nicht mehr gerechtfertigt, wenn zu einer bestimmten Zeit im Material unterschiedliche Temperaturen und Reaktionsraten vorliegen, wie Abb. 4.19 und Tab. 4.6 zeigen.

4.5.2. Zugversuch

Um den Einfluss des Vernetzungsgrades auf die mechanischen Eigenschaften zu untersuchen, sind in [Sch11] drei Temperzustände untersucht worden. Abb. 4.19 zeigt die Spannungs-Dehnungs-Diagramme, Tab. 4.6 die entsprechenden Daten als Mittelwerte von

	T_G [°C]	α [—]	E [MPa]	ε_B [%]
8 Std. 100 °C	93,4	0,996	2841	11,9
10 Std. 70 °C	86,7	0,951	2923	8,3
45 Min. 70 °C	64,9	0,803	3191	5,2

Tab. 4.6.: Unterschiedliche Temperungen resultieren in unterschiedlichen normierten Vernetzungsgraden und mechanische Eigenschaften aus [Sch11]

je sieben Proben pro Temperzustand. Aus der Abbildung und der Tabelle geht einerseits

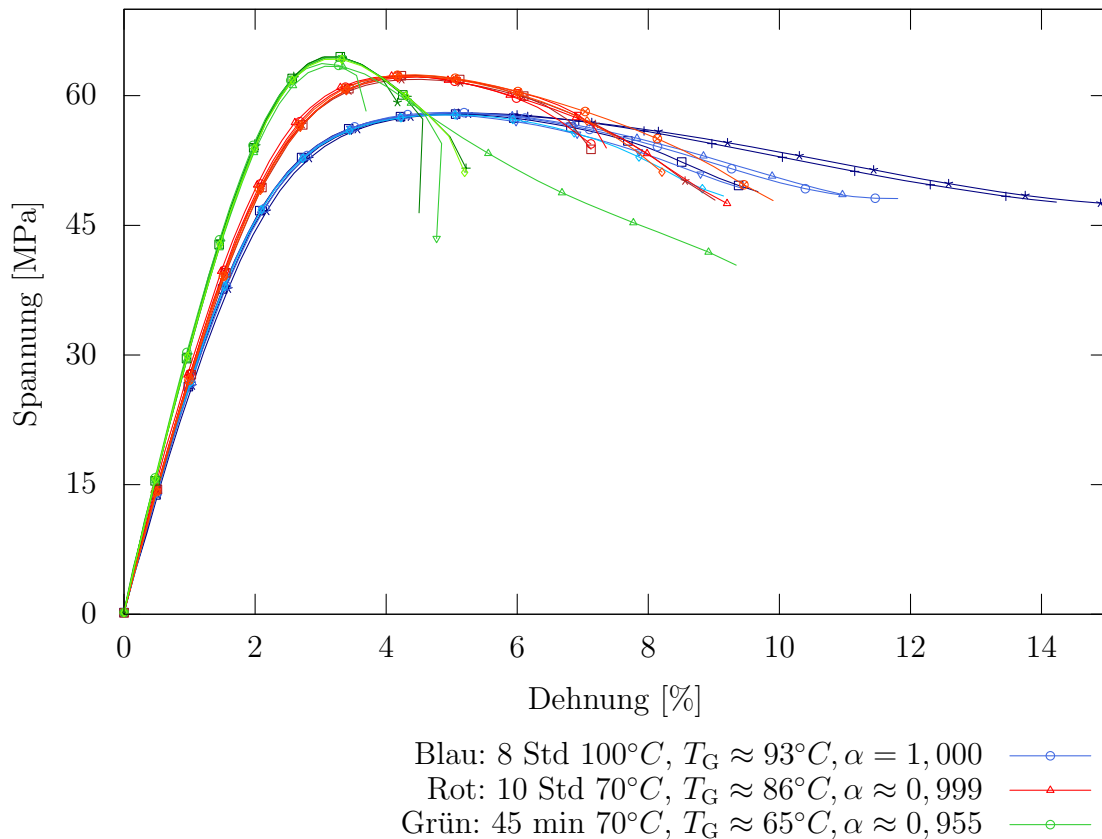


Abb. 4.19.: Unterschiedlich getemperte Proben im Zugversuch

hervor, dass unterschiedliche Vernetzungsgrade zu unterschiedlichen mechanischen Werten führen. Andererseits erkennt man, dass der E-Modul für $\alpha < 1$ maximal wird, wenn also das Material noch nicht vollständig vernetzt ist. Auch in [Ell+93] beschreiben die Autoren, dass der Zug-E-Modul für $\alpha < 1$ seinen maximalen Wert annimmt. Die Spannung in Abb. 4.19 ist die Zugspannung $\sigma = \frac{F}{A}$, wobei für A der Anfangsquerschnitt der Probe herangezogen wurde. Tab. 4.6 gibt keinen Aufschluss darüber, ob der Modul von 3191MPa für einen Vernetzungsgrad von 0,803 den maximal möglichen Modul darstellt. Für den Bereich der Windindustrie ist allerdings eine Temperung von 45 Minuten bei 70 °C unüblich und zu kurz, daher lässt sich die Bedeutung dieses Effektes für die vorliegende Arbeit als gering einstufen.

Zugversuch – nicht standardisierte Probe

In einem weiteren Experiment der Hexion Stuttgart GmbH ist der Einfluss der Temperaturhistorie auf mechanische Eigenschaften von Klebharz in einer nachempfundene Hinterkantengeometrie untersucht worden. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 4.20 skizziert. Auch für diese Untersuchung war die Verklebung 18 mm dick, die sich zwischen einem symmetrischen GfK-Laminat befand. Das Laminat ist dem Aufbau in einer Hinterkantenverklebung eines Rotorblattes nachempfunden und hat den Aufbau

- Abreißgewebe

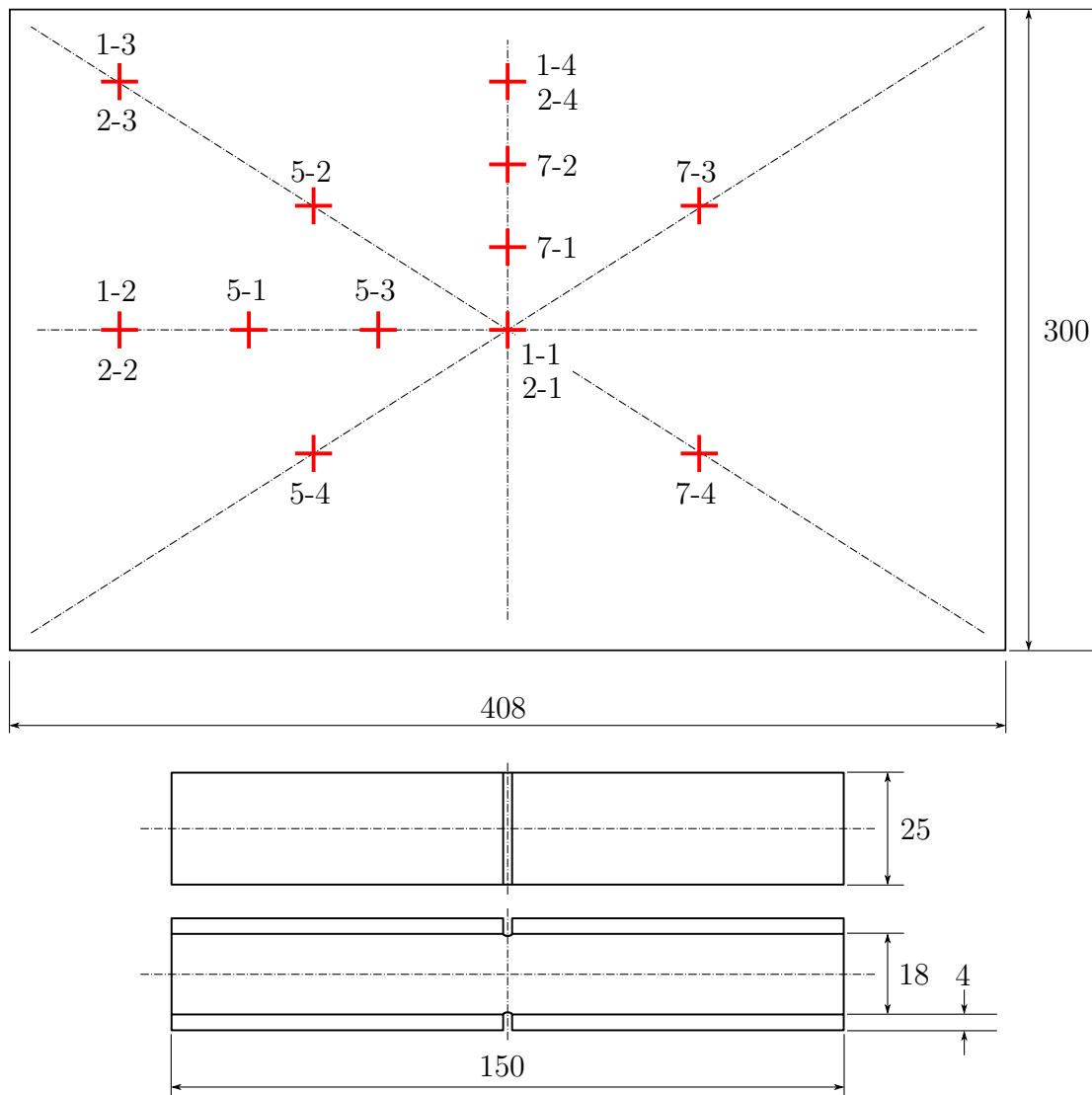


Abb. 4.20.: Positionen der Sensoren für den Exothermietest mit anschließender mechanischer Prüfung. Die Sensoren 1-1 ... 1-4 befinden sich in der Verklebung in halber Probendicke, alle anderen auf der Oberseite des Decklaminates. Unten: Geometrie der Proben, die aus der großen Platte gefertigt wurden. Maße sind Nennmaße

- Biax 812 g/m^2
- UD 1200 g/m^2
- UD 1200 g/m^2
- Biax 812 g/m^2
- Abreißgewebe

Die Rovings der UD-Schichten sind parallel zur längeren Kante der Platte ausgerichtet, das Laminat erreicht eine Stärke von etwa 4 mm. Hergestellt wurde es durch eine Infusion auf einem Infusionstisch mit Hilfe eines Harzgemisches aus RIMR 135 und RIMH 137. Das Laminat ist noch auf dem Tisch für sechs Stunden bei 70 °C getempert worden. Nach Entfernen des Abreißgewebes ist das Klebeharz auf eine der Laminatplatten aufgetragen und die Temperatursensoren in der Mitte der Klebeharzschicht positioniert worden. Im Anschluss ließ sich die zweite Laminatplatte von oben auf das Klebeharz pressen, bis sie einen definierten Anschlag erreicht hat um die Stärke von 18 mm einzustellen. Jetzt konnten die weiteren 12 Temperatursensoren positioniert und der Aufbau auf einer geeigneten Heizplatte installiert werden. Die Temperaturvorgabe der Heizplatte und die Temperaturentwicklung an den unterschiedlichen Sensorpositionen zeigt für einen Versuch exemplarisch Abb. 4.21. Es wird deutlich, dass im Inneren des Klebeharzes erwartungs-

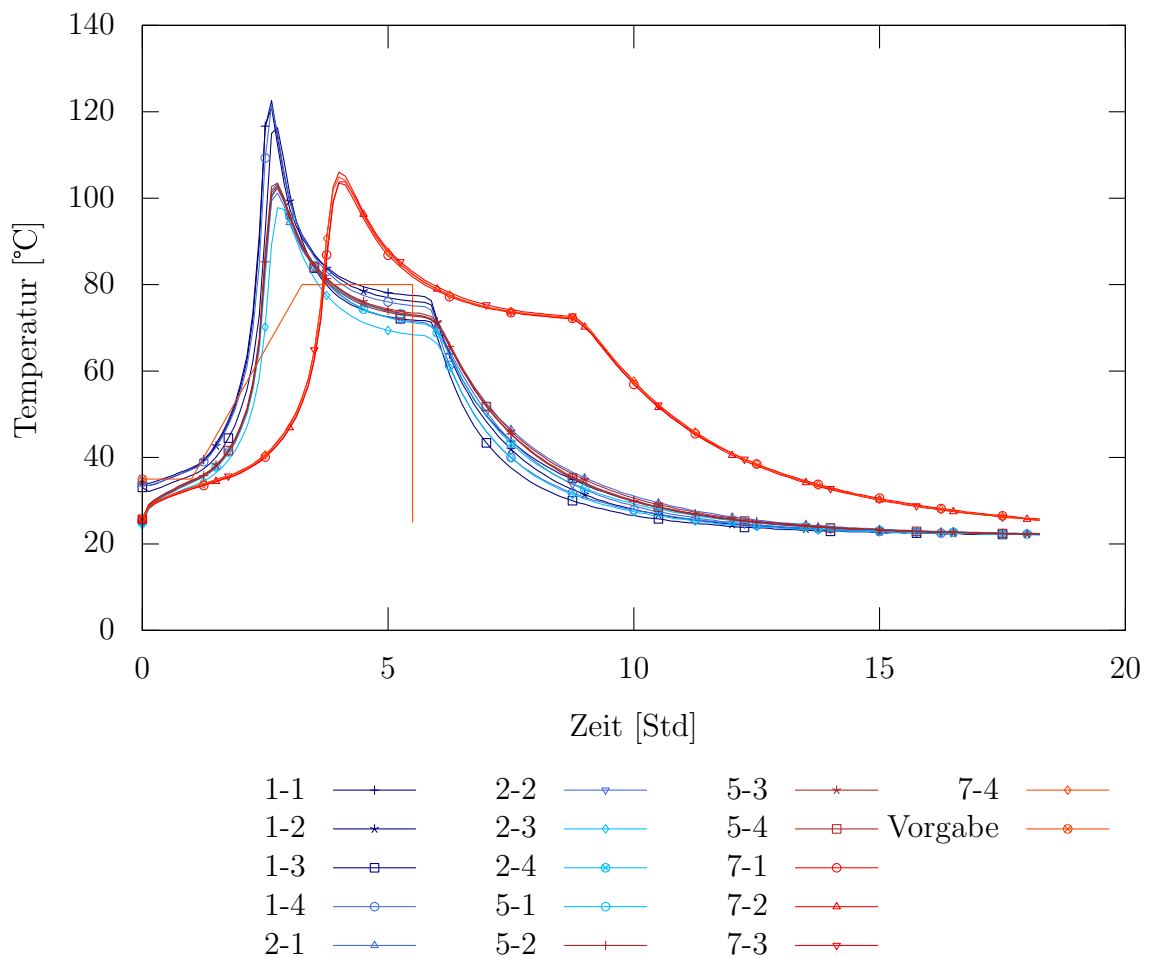


Abb. 4.21.: Temperaturentwicklung in einer repräsentativen Verklebung. Die Temperaturvorgabe entspricht der tatsächlichen Vorgabe in einer Produktion

gemäß die höchste Temperatur herrscht (Temperatursensoren 1-1 ... 1-4). Die Sensoren sind dort von Material umgeben, dessen Temperaturentwicklung durch die Vernetzungsexothermie nur schlecht abgeleitet wird. Dieser Effekt gilt auch für Sensoren, die zwar in

der Probe mittig in der Verklebung positioniert sind, sich jedoch in Randnähe der Platte befinden (Sensoren 1-3 und 1-4), während die Sensoren auf der Oberseite der Platte und an ihrem Rand erwartungsgemäß die niedrigsten Temperaturen zeigen, hier kann die Exothermie aus der Vernetzungsreaktion durch Strahlung bedingt dissipieren. Der gesamte Aufbau war isoliert, um die Isolationswirkung der geschlossenen Rotorblattform nachzustellen und die Dissipation der Reaktionsenthalpie zu minimieren.

Abb. 4.20 zeigt auch die Geometrie der Proben, die für die Untersuchung der mechanischen Kennwerte aus der großen Platte hergestellt wurden. Die Kerbe in der Probe ist notwendig, um die mechanischen Eigenschaften des Klebeharzes zu untersuchen. Ohne diese Kerbe wäre das Versagen faserdominiert gewesen. Abb. 4.22 und Tab. 4.7 zeigen

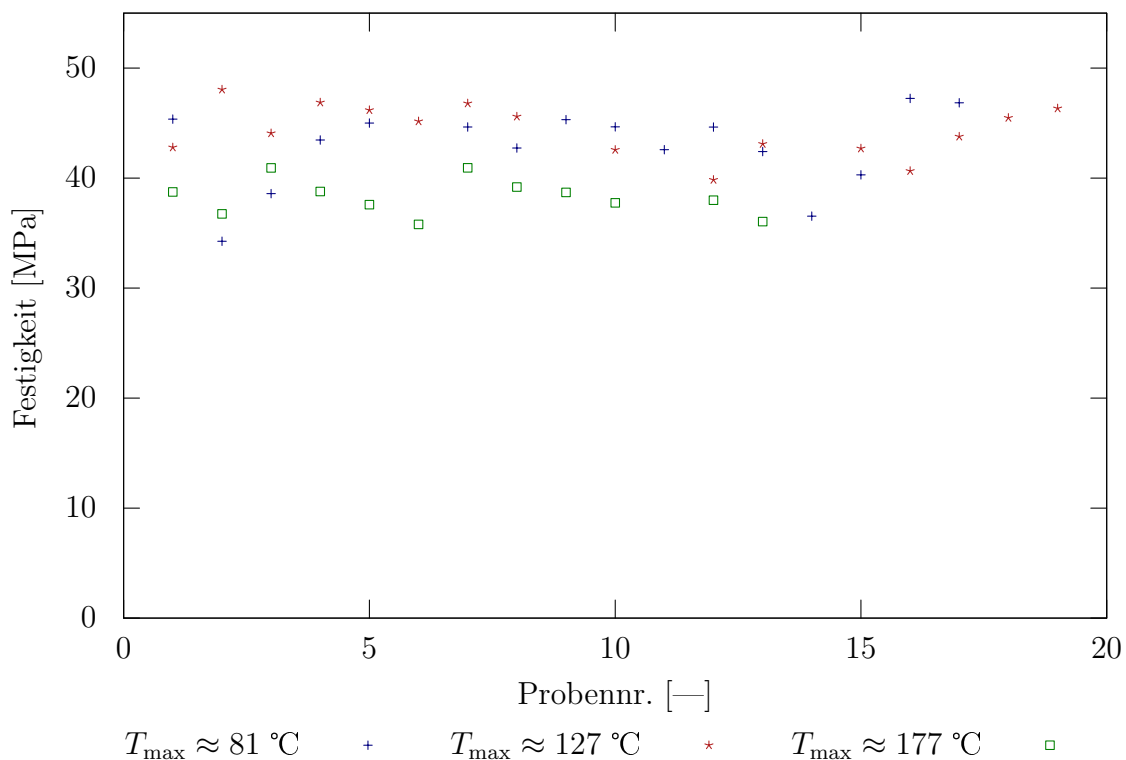


Abb. 4.22.: Änderung der Zugfestigkeit durch unterschiedliche Maximaltemperaturen T_{\max} . Ausreißer ausgeschlossen

die Zugfestigkeit dieser Proben für unterschiedliche Temperaturvorgaben der Heizplatte. Auffällig ist einerseits, dass die Zugfestigkeit derjenigen Proben, die höheren Temperaturen ausgesetzt waren, zunächst zunimmt. Andererseits gibt es noch eine Temperatur, ab der die Zugfestigkeit wieder abnimmt. Diese Temperatur scheint noch deutlich unterhalb der Zersetzungstemperatur des Klebeharzes zu liegen.

Bei der Betrachtung von Abb. 4.22 fällt auf, dass die Kennwerte grundsätzlich niedriger sind als Kennwerte aus dem Zugversuch mit Normprobekörper, vergl. dazu Abb. 4.19. Es liegt in der Natur solcher Verklebungen, dass Lunker in das Material eingebracht werden. Das ist in einer realen Verklebung genau so wie bei diesen Laborversuchen, weil es sich bei den Verklebungen im Rotorblatt meist um einen manuellen, händischen Prozess handelt und nicht um einen automatisierten Klebstoffauftrag. Dementsprechend zeigt das

		Mittelwert	Std. Abw.	Minimum	Maximum
$T_{\max} = 81\text{ °C}$					
E-Modul	[MPa]	1531	102,25	1313	1665
σ_{\max}	[MPa]	42,8	3,54	34,26	47,24
$\varepsilon(\sigma_{\max})$	[%]	3,67	0,32	2,93	4,31
$T_{\max} = 127\text{ °C}$					
E-Modul	[MPa]	1562	374,12	1058	2467
σ_{\max}	[MPa]	44,37	2,25	39,84	48,05
$\varepsilon(\sigma_{\max})$	[%]	3,89	0,32	3,38	4,55
$T_{\max} = 177\text{ °C}$					
E-Modul	[MPa]	1326	241,19	746	1547
σ_{\max}	[MPa]	38,27	1,58	35,79	40,94
$\varepsilon(\sigma_{\max})$	[%]	3,78	0,24	3,55	4,42

Tab. 4.7.: Übersicht zu Abb. 4.22. Diese Ergebnisse bestätigen die Untersuchungen in Abb. 4.19

Bruchbild, dass der Bruchspiegel nahezu aller Proben von einem Lunker ausgeht. Ebenso hat keine Probe den Bereich der Streckgrenze erreicht, so dass $\varepsilon_{\text{Bruch}} = \varepsilon(\sigma_{\max})$. Zudem kann die spezielle Probengeometrie und ihre Kerbwirkung in dieser speziellen Prüfung das Festigkeitsniveau beeinflusst haben.

Aufgrund der hohen Streuung und der Tatsache, dass für jede Temperatur lediglich eine Serie geprüft wurde, können die Ergebnisse daher lediglich als Hinweis dienen. Hier müssen weitere, Untersuchungen unter Einbeziehung zusätzlicher Messungen (z. B. DSC, Nachfahren dem Temperaturprofile im Rheometer) folgen um die für eine Harz-Härter-Formulierung maximal zulässige Temperatur zu finden und die Effekte genauer beschreiben zu können.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorangegangenen Abschnitte haben die Grundlagen für die neu entwickelnde DMS-basierte in-situ Schwindungserfassung sowie den zugehörigen Stand der Forschung dargestellt, die Erwartungen an die Messungen definiert und daraus abgeleitet die Messmethode der DMS-basierten Schwindungsmessung entwickelt. Nachdem der Abschnitt vier die gewonnenen Erkenntnisse anhand konkreter Versuche gezeigt hat, sollen die beschriebenen Ergebnisse hier zusammengefasst und ein Ausblick auf weiteren Forschungsbedarf gegeben werden.

5.1. Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Quantifizierung der polymerphysikalischen Schwindung ist noch nicht abgeschlossen, wie fortwährende Veröffentlichungen zeigen, z. B. [Hol01; Blu02; Wen05; Yag13; Kra+14; Bro15; SG15; Hüt15; Sch+15; KKP16; Bro16; Lei+18b]. Die Schwindung ist verantwortlich für Bauteilverzug, der zu frühzeitigem und unbeabsichtigtem Entformen von Bauteilen führen kann, zu Rissen oder Oberflächen mit entsprechenden Schwindungsmarkierungen. Die Schwindung, ihre Entstehung und die Abhängigkeit von Zeit, Temperatur und Umsatz unter verschiedenen Bedingungen beschreiben zu können, hilft, die durch Schwindung auftretenden Probleme zu reduzieren. Ein Problem, das charakteristisch für die Windindustrie ist, sind die Risse in der Hinterkantenverklebung von Rotorblättern. Hier können durch die exotherme chemische Reaktion Temperaturen bis an die 200 °C auftreten, wenn die Reaktionsharzmasse gut isoliert ist, wie es die Struktur der Rotorblätter ermöglicht. Wie sich die Schwindung unter diesen Bedingungen verhält, ist bislang noch nicht untersucht worden.

Zur Untersuchung der Gesamtproblemstellung ist ein Vorgehen (vergl. Abb. 5.1) entwickelt worden, nach dessen Abarbeitung die Aussagen zur Quantifizierung der Schwindung nach Gelierung sowie zum Materialverhalten unter mehrdimensionaler Verzerrung vorliegen: Eingangs wurde die Annahme getroffen, dass sich aufgrund der Schwindung in der reaktiven Harz-Härter-Mischung ein Verzerrungszustand ausbildet. Er konnte durch das Einbringen von DMS-Rosetten in die Reaktionsharzmasse unter den angegebenen Bedingungen nachgewiesen werden.

5.1.1. Methodenentwicklung

Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse des vierten Kapitels:

- Die eindimensionale Dilatation aus rein chemischer Vernetzungsschwindung nach Einsetzen der Gelierung bei Raumtemperatur nimmt für das hier untersuchte Harz-

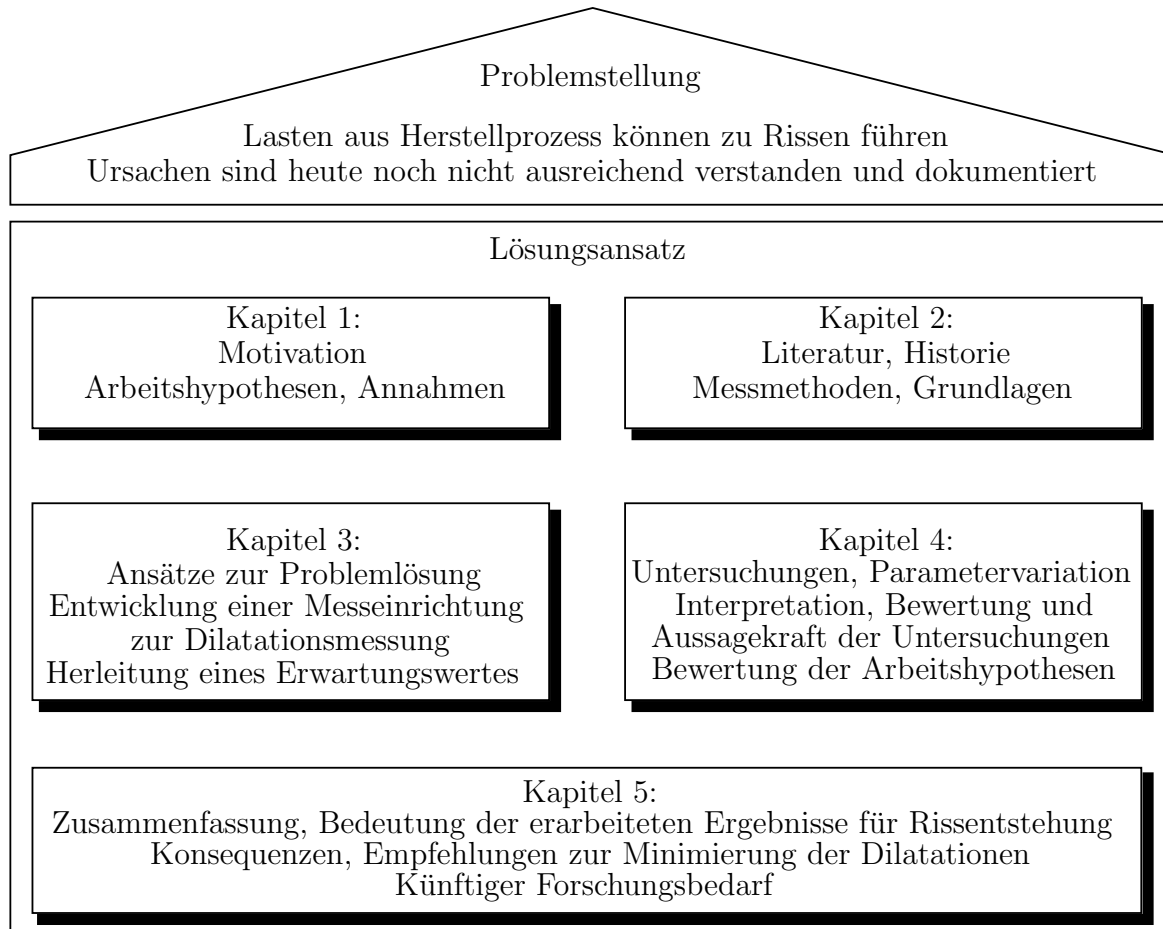


Abb. 5.1.: Zur Einordnung des fünften Kapitels in die übergeordnete Systematik

Härter-System einen Wert von $s_{nG} \approx -0,15 \%$ an, wenn das Material frei schwinden kann (Versuche in runder Kavität)

- Größere Werte der eindimensionalen Schwindung lassen sich auf höhere Temperaturen bei Gelierung und Vitrifizierung zurückführen. So beläuft sich der größte bei Raumtemperatur abgelesene Wert auf $s_{nG} \approx -1,15 \%$ für eine Gelierungstemperatur von etwa $T_{Gel} \approx 160 \text{ °C}$ und eine Vitrifizierungstemperatur von etwa $T_{Vit} \approx 90 \text{ °C}$
- Kleinere Werte lassen sich erzielen, wenn das Material im Festkörperzustand sehr langsam aufgeheizt wird, so dass das Material nicht mehr erweicht. Den Nachweis, inwieweit eine Erweichung beispielsweise durch Überschreiten der Glasübergangstemperatur vorliegt, können rheometrische Untersuchungen zeigen.
- Experimente ohne ausgeprägte Exothermie haben gezeigt, dass die Werte der Dilatation am Versuchsende davon abhängen, ob das Material während der Temperung erweicht, also ob für die Tempertemperatur T_c gilt $T_c > T_G$ oder $T_c < T_G$. Erweicht die Harzmasse nicht, nimmt die Dilatation den kleinsten Wert von $s_{nG} \approx -0,15 \%$ an. Erweicht die Harzmasse, nimmt der Dilatationswert zu. Das liegt daran, dass je

nach Umsatz und T_c das Material teilweise wieder in einen gelartigen Zustand überführt werden kann. In Abhängigkeit von Zeit und Temperatur können in diesem Zustand Spannungsrelaxationseffekte auftreten – die Dehnung wird dabei von der äußeren Struktur vorgegeben. Vitrifiziert das Material dann erneut bei höheren Temperaturen und nach Spannungsrelaxation, schlägt sich die Kontraktion durch die Wärmedehnung bei Temperaturrückgang im Messergebnis nieder

- Die hier geprüften Füllstoffkonzentrationen von 10 und 20 Gewichtsteilen haben einen im Rahmen der Streuung gleichen Dilatationsendwert gezeigt wie das ungefüllte Referenzsystem. Diese Ergebnisse bestätigen zudem die Erkenntnisse von [Sol74; Hol01; Arl11; Fie09; WBC98; Abl18] hinsichtlich der Ausbildung einer Interphase um die Füllstoffe, in der die Netzwerkdicke um die Füllstoffe mikroskopisch lokal abnimmt. Dass die Dilatationsendwerte für beide hier geprüften Konzentrationen gleich waren, muss bedeuten, dass die Schwindung nach Gelierung durch die Füllstoffe nicht beeinflusst wird. [Hol01] hat durch Zugabe von Füllstoffen einen Rückgang der volumetrischen Gesamtschwindung festgestellt. Das muss wiederum bedeuten, dass die Schwindung vor der Gelierung abnimmt, nach der Gelierung jedoch mehr oder weniger gleich bleibt. Das bedeutet zudem, dass die Füllstoffzugabe in den hier gemessenen Konzentrationen nicht dazu beiträgt, interne Spannungen zu reduzieren – der Dilatationswert nach Gelierung s_{nG} ändert sich nicht. Der Schluss liegt nahe, dass die Ausprägung der Interphase davon abhängig ist, welcher Füllstoff in welcher Konzentration zum Einsatz kommt. Das bedeutet auch, dass sich eventuell Füllstoffe und Konzentrationen finden lassen, die das Polymer hin zu erhöhter Zähigkeit modifizieren
- Versuche in rechteckiger Kavität haben ergeben, dass sich die Schwindung nach Gelierung und mutmaßlich auch die Gesamtschwindung erwartungsgemäß entsprechend der Temperaturverteilung in der Reaktionsharzmasse ausbildet. Es macht dabei keinen Unterschied, ob die Temperaturen in der Reaktionsharzmasse durch Exothermie oder durch externes Heizen entstanden sind: dort, wo aufgrund hoher Temperatur die Reaktionsrate α am größten ist, wird sich auch am ehesten die Gelierung beziehungsweise Vitrifizierung einstellen und damit am ehesten die Schwindung nach Gelierung ausbilden. Das führt innerhalb der Reaktionsharzmasse zu Zwangsrandbedingungen und inhomogenem Schwindungs- und damit Vernetzungsverhalten, so dass bezüglich der Materialeigenschaften nicht mehr von Homogenität gesprochen werden kann, sobald sich eine inhomogene Temperaturverteilung im Material einstellt, die sich in einer inhomogenen Reaktionsrate zeigt
- In Übereinstimmung mit [LN82; SHG15; SG14; Sch+15] konnte hier gezeigt werden, dass die Schwindung nach Gelierung den deutlich kleineren Teil der Gesamtschwindung darstellt, weil bei einsetzender Gelierung der Umsatz bereits etwa 70 % beträgt, bei Vitrifizierung bereits etwa 92 %. Das ist nach der Theorie von Flory-Stockmaier nicht erwartet worden, die für die hier verwendete Harz-Härter-Mischung den Gelpunkt bereits bei $\alpha \approx 57$ % berechnet. Dies gilt für den Temperaturbereich $T_{G,pot} - 20K \leq T_c \leq T_{G,pot}$, der Vollvernetzung gestattet

- In Übereinstimmung mit [ZSP02] und [SG15] konnte ebenfalls nachgewiesen werden, dass das Eintreten der Gelierung nur eine schwache Abhängigkeit vom Umsatz zeigt, d. h. Gelierung tritt für $T_{G,pot} - 20K \leq T_c \leq T_{G,pot}$ stets zwischen $\alpha \approx 68 \% \dots 72 \%$ auf. Das bedeutet, die polymerphysikalische Schwindung nach Gelierung ist hauptsächlich von der Temperatur bei Gelierung und Vitrifizierung abhängig
- Die Vermutung, dass die Temperung in Form des Temperatur-Zeit-Profiles, ob durch Exothermie oder durch externe Heizung, die Gesamtschwindung maßgeblich beeinflusst, ist hier nachgewiesen worden. Da der chemische Anteil der Gesamtschwindung für ein Material konstant und damit unabhängig von der Temperaturführung ist, ist der Anteil der Wärmedehnung an der Gesamtschwindung entscheidend
- Weil die Wärmedehnung davon abhängt, bei welcher Temperatur die Reaktionsharzmasse geliert beziehungsweise vitrifiziert, ist es sinnvoll, die Gelierungs- und Vitrifizierungstemperatur zu kennen und anzugeben
- Es ist weiterhin sinnvoll, aufgrund der Wärmedehnung die abgelesenen Dilatationswerte für eine Bezugstemperatur anzugeben. In den meisten Fällen ist dies in der vorliegenden Arbeit die Raumtemperatur von etwa 23 °C. Bei Versuchen im Bauteil kann es sinnvoll sein, je nach Einsatztemperatur einzelner Rotorblätter eine andere Bezugstemperatur zu wählen

5.1.2. Einfache Versuche

Die einfachen Versuche haben gezeigt, dass die Isotropiebedingung auch für die nichtlinearen Duroplaste für kleine Dehnungen und Probenfertigung unter Laborbedingungen hinreichend genau erfüllt ist.

Allerdings konnte auch gezeigt werden, dass Temperung bzw. Umsatz einen relativ großen Einfluss auf die Eigenschaften des Polymers nehmen. Insofern darf Homogenität bei strenger Betrachtung nur dann angenommen werden, wenn erstens während der Temperung Vollvernetzung erreicht werden konnte und zweitens ein homogenes Temperaturfeld im Bauteil vorhanden war. Dies in realen Bauteilen wie der Hinterkantenverklebung mit ihren großen Abmessungen zu erreichen dürfte aufgrund der exothermen Vernetzungsreaktion jedoch nahezu unmöglich sein, so dass auch Homogenität nicht erreicht werden kann.

5.1.3. Rissbildung in der Hinterkantenverklebung

Die Entstehung von Rissen in der Hinterkantenverklebung konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht vollständig geklärt werden. Die Versuche haben dennoch Erkenntnisse geliefert, die Hinweise auf die Entstehungsmechanismen liefern können:

- Die Temperatur in der Reaktionsharzmasse zum Zeitpunkt eintretender Gelierung und Vitrifizierung bestimmt den Dilatationsendwert bei Raumtemperatur maßgeblich. Die Schwindungsversuche haben gezeigt, dass die eindimensionale Dilatation durch Schwindung nach Gelierung und vor allem durch Wärmedehnung unter bestimmten Bedingungen (hohe Gelierungstemperatur, freie Deformation) Werte von $s_{nG} \approx -1,15 \%$ erreichen kann (z. B. Abb. 3.17)

- Die Prozessführung im Zusammenhang mit den exothermen Eigenschaften der Reaktionsharzmasse beeinflusst maßgeblich die Temperaturentwicklung (Zeitpunkt des Aufheizens auf Tempertemperatur, maximale Temperatur, Heizrate, vergleiche z. B. Abbn. 3.21 mit 4.3)

Zu Beginn der Arbeit hat der Abschnitt 2.3.4 die Annahme formuliert, dass die polymerphysikalische Schwindung von vielen Parametern abhängig sei. Die unterschiedlichen Untersuchungen, insbesondere die Schwindung- und Rheometrie-Versuche haben jedoch gezeigt, dass die wesentlichen beiden Größen, die Einfluss auf die Schwindung nach Beendigung aller Prozessschritte haben, lediglich diejenigen Temperaturen sind, bei denen die Reaktionsharzmasse geliert und vitrifiziert (T_{Gel} und T_{Vit}). Diejenige Temperatur, bei der die Dilatationsendwerte abgelesen werden, beeinflusst das Ergebnis zusätzlich wegen der Wärmedehnung, weshalb die Angabe der Bezugstemperatur (hier: $RT \approx 23^\circ\text{C}$) sinnvoll ist. Der Anteil der chemischen Schwindung an der Gesamtschwindung ist für ein Harz-Härter-System und für $T_{\text{G,pot}} - 20\text{K} \leq T_c \leq T_{\text{G,pot}}$ konstant. Daher kann die anfänglich in Abschnitt 2.3.4 formulierte Annahme präzisiert und in Gl. (5.1) neu formuliert werden:

$$\varrho = \varrho(T_{\text{Gel}} - RT, T_{\text{Vit}} - RT) \quad (5.1)$$

Dass der Schwindungsendwert eine direkte Abhängigkeit von T_{Gel} und T_{Vit} zeigt, liegt daran, dass sich mit höherer Temperatur auch die Reaktionsrate beschleunigt und sich somit auch die während der Reaktion ablaufenden Prozesse wie z. B. Gelierung beschleunigen. Gründe für eine höhere Temperatur können natürlich Exothermie sein und damit auch das Volumen bzw. die Wärmeabfuhr.

Bedeutung für den Rotorblatt designer und -hersteller

Weder T_{Gel} noch T_{Vit} kann beliebig niedrig gewählt werden, um die Gesamtschwindung zu minimieren: für $T_c < T_0$ bleibt das Material für alle Zeiten im glasartigen, vollständig unvernetzten Zustand. Die Temperatur T_c ist für eine fortschreitende Vernetzung zu niedrig.

Wenn der Rotorblatthersteller jedoch darauf achtet, dass die Temperatur bei Gelierung der Hinterkantenverklebung einer festgelegten Temperatur entspricht und sich nicht willkürlich durch die Kombination von exothermer Reaktion und externer Heizung ergibt, kann er die Entstehung des Verzerrungszustandes in der Hinterkantenverklebung beeinflussen. Dies gilt insbesondere unter Berücksichtigung der einzelnen Anteile an der Gesamtschwindung; in Abhängigkeit des Temperzyklus' hat die Wärmedehnung einen größeren Einfluss auf die Gesamtschwindung, als die Schwindung aufgrund der chemischen Reaktion (siehe dazu z. B. Abb. 4.18 oder Tab. 4.2).

Bei welcher Temperatur die Gelierung eintreten soll, kann wiederum vom Einsatzort der Rotorblätter abhängen. Wählt man die dort vorhandene Jahresdurchschnittstemperatur, stellt man sicher, dass interne Spannungen aufgrund von Schwindung nach Gelierung minimiert werden. Es wird erwartet, dass sich ein solches Vorgehen auch positiv auf die Ermüdungseigenschaften der Verklebungen auswirken wird. Ein negativer Einfluss ist jedoch auf die Wirtschaftlichkeit der Rotorblattproduktion zu erwarten.

Erkenntnisgewinn für den Klebstoffhersteller

Der hier entwickelte Ansatz zur Erklärung der auftretenden Phänomene hat gezeigt, dass aus Sicht des Klebstoffherstellers vor allem die folgenden Punkte beeinflusst werden können:

- Die Experimente haben ganz allgemein gezeigt, dass es sinnvoll ist, Gelierung und Vitrifizierung bei möglichst hohem Umsatz eintreten zu lassen. Auf diese Weise minimiert sich die Schwindung nach Gelierung s_{ng} . Nach Flory und Stockmaier muss das bedeuten, dass eine möglichst hohe Funktionalität der Komponenten erforderlich ist
- Die hier gewählten Füllstoffe und Konzentrationen konnten keinen signifikanten Unterschied zwischen gefüllten und ungefüllten Systemen zeigen. Das kann bedeuten, dass
 - die Schwindung nach Gelierung und Vitrifizierung unabhängig vom Füllstoffgehalt ist, solange er einen bestimmten Wert nicht überschreitet (hier untersucht bis 20 %)
 - sich die Reduktion der Schwindung durch Zugabe von Füllstoffen, die andere Autoren (z. B. [Hol01]) gemessen haben, auf die Schwindung vor Gelierung bezieht oder ihre Ursache im Verdrängen reaktiver, also schwindender, Substanz hat
 - sich die Netzwerkdicke um einen Füllstoffpartikel ändert und so aus einem Zweiphasensystem (Reaktionsharzmasse und Füllstoff) ein Dreiphasensystem wird (Reaktionsharzmasse, Interphase, Füllstoff), siehe auch [WBC98; Fie09; Hol01; Mun99; Arl11; Abl18]. Für die Beobachtung der Schwindungsentwicklung an solch einem Dreiphasensystem sind dann weitere Untersuchungen erforderlich

5.2. Ausblick

Die hier dokumentierten Ergebnisse stellen möglicherweise keinen wirtschaftlichen Anreiz zur Umsetzung der Erkenntnisse dar: Ein langsamer Temperzyklus steht im Widerspruch zur derzeitigen Tendenz in der Industrie, Produktionszeiten pro Rotorblatt reduzieren zu wollen. Mittel- und langfristig könnte die Empfehlung einer moderaten Temperung jedoch viele Probleme, die in der Hinterkantenverklebung auftreten, minimieren. Der Nachweis steht noch aus, bis Ermüdungsuntersuchungen oder in einer Versuchsreihe an Rotorblättern die Risse in der Verklebung zweifelsfrei auf die Temperaturhistorie des Materials während der Fertigung zurückzuführen sind und sie sich dann in einer zweiten Versuchsreihe allein aufgrund niedrigerer Gelierungs- und Tempertemperaturen vermeiden lassen. Die bisherigen Ausführungen haben gezeigt, wie sich die DMS-basierte in-situ Schwindungserfassung auf Laborproben anwenden lässt. Im Folgenden wird beschrieben, welche Forschungsfelder aus Sicht des Autors weitere Erkenntnisse liefern können.

DMS-basierte in-situ Schwindungsmessung in Laminaten. Im Verlauf dieser Arbeit wurde gezeigt, dass sich die Einbettung von DMS zur Beobachtung der Schwindungsbezogenen Aushärtungsvorgänge in Harz-Härter-Mischungen auf Epoxid-Amin-Basis eignet. Wenn die DMS-basierte Schwindungserfassung auch in Laminaten zuverlässig arbeitet, bietet sie eine Möglichkeit zur Beobachtung, Kontrolle und Verbesserung der gängigen Herstellprozesse im Hinblick auf die wesentlichen Parameter Zykluszeit und Tempertemperatur mit dem Ziel der Vermeidung interner Spannungen. Interne Spannungen können aufgrund der orthotropen Eigenschaften der meisten Lamine auftreten: Bei Unidirktonal-Gelegen (UD-Gelegen) liegen alle Fasern einer Einzelschicht in einer Richtung, der 0° -Richtung, vor. Damit sich die einzelnen Fasern während der Verarbeitung nicht voneinander lösen, sind die meisten UD-Gelege mit Querräden, den Stützfasern, ausgestattet. Ein Laminat aus solchem Gelege verfügt über eine hohe Steifigkeit und Festigkeit in Faserrichtung, quer zur Faser jedoch über eine deutlich geringere Steifigkeit und Festigkeit, für detaillierte Ausführungen siehe [Sch05]. Vernetzt und schwindet nun die Matrix, in die die Fasern eingebettet sind, sind interne Spannungen zu erwarten. Daher ist es grundsätzlich interessant zu beobachten und zu quantifizieren, wie sich Schwindung und Wärmedehnung auch im Laminat verhalten.

Einige Autoren, darunter [Lau+01; Mul+15; Kin+13; HKH06], haben Dehnungssensoren in Lamine zur Messung von Spannungen eingebunden. Allerdings hat sie interessiert, ob die Spannungen im Inneren der Lamine mit ihren Vorhersagen übereinstimmen, die Dilatationsbeobachtung während der Aushärtung war nicht ihr Ziel. Insbesondere die Arbeit von [Mul+15] ist interessant, weil sie sehr gute Übereinstimmung der Ergebnisse von Fiber Bragg Gratings mit Ergebnissen von Dehnmessstreifen zeigt.

Einige grundlegende Versuche in dieser Richtung wurden im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt. Dazu ist die eigens gefertigte DMS-Rosette nach Abb. 3.14, wie sie in allen anderen Versuchen eingesetzt wurde, in die Symmetrieebene zwischen zwei Lagen 1000 g/m^2 UD-Gelege mit ca. 7 % Stützfasern eingebracht worden (UD-Gelege – DMS-Rosette – UD-Gelege). Die Stützfasern des Geleges befanden sich auf den Außenseiten des Laminates, so dass ein vollsymmetrischer Laminataufbau vorliegt. Als Matrixharz wurde wieder RIMR 135 und RIMH 137 eingesetzt. Da im Rahmen dieser Arbeit lediglich zwei Experimente im Laminat durchgeführt wurden, sind die Ergebnisse nicht statistisch abgesichert und werden daher nicht im Ergebnisteil der Arbeit diskutiert, sondern an dieser Stelle, weil auf diesem Feld noch weitere Arbeit erforderlich ist. Abb. 5.2 zeigt die Ergebnisse. Dargestellt sind auf der primären Vertikalachse die DMS-Signale ε_0 (faserparallel), ε_{45} (im 45° -Winkel zur Faser) und ε_{90} (quer zur Faser in Laminebene) sowie auf der sekundären Vertikalachse die Temperatur über der Zeit. Das Temperatursignal zeigt für etwa 15,7 Stunden und 16,2 Stunden Artefakte, deren Ursache unbekannt ist – wahrscheinlich haben sie ihre Ursache in der Temperaturregelung des Ofens. Da das Material bereits vitrifiziert ist und so die auftretenden Dehnung durch den Wärmeausdehnungskoeffizienten der Temperaturführung folgen, kann das Auftreten dieser Hysteresen vernachlässigt werden.

Nach etwa sechs Stunden beginnt die Heizphase. Da die DMS-Signale zeitgleich ansteigen, muss das Material bereits als Festkörper vorliegen, Vitrifizierung hat bereits stattgefunden. Die Temperatur bei Versuchsbeginn liegt bei 39°C , so dass für $T_G \approx 58^\circ\text{C}$ abgeschätzt werden kann: dies ist diejenige Temperatur, bei deren Erreichen Schwindung einsetzt und der Umsatz weiter fortschreitet, wie die DMS-Signale für $t = 7,5$ Stunden durch negative Steigung anzeigen. Erwartungsgemäß verhalten sich die drei Signale hier unterschiedlich:

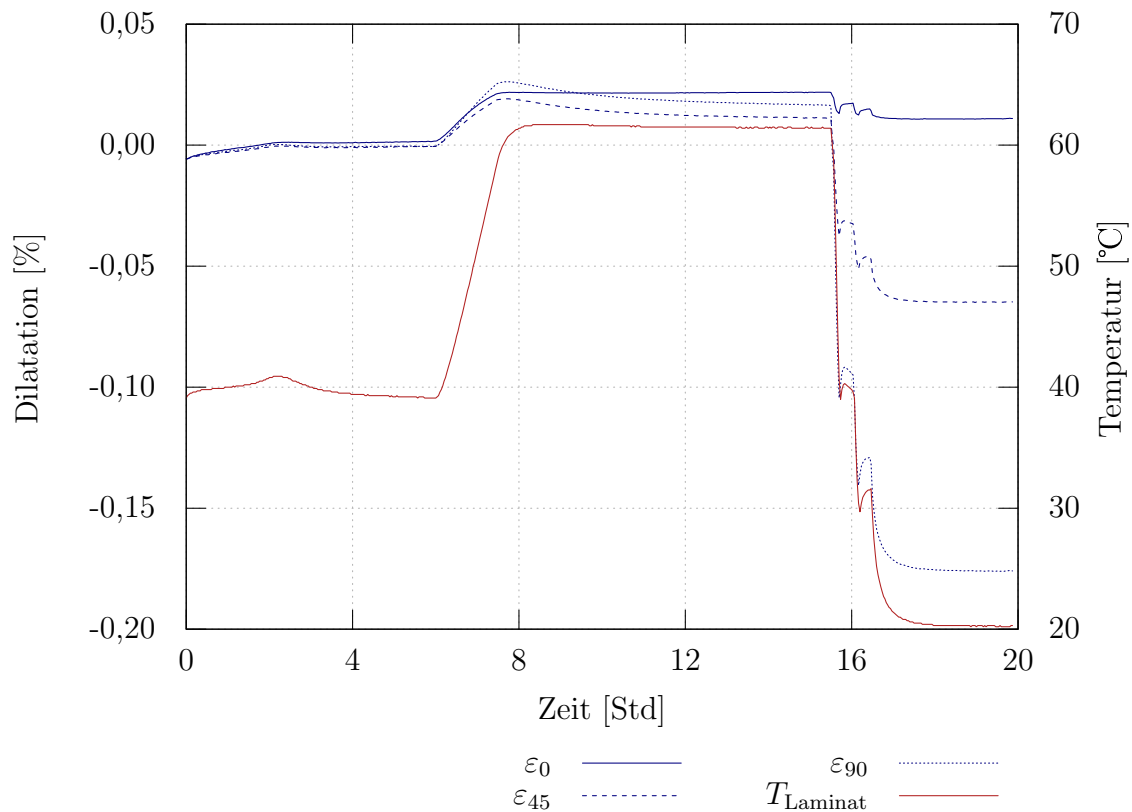


Abb. 5.2.: DMS im Laminat, Probe 1752GfK. Dilatation über Zeit

die faserparallele Dilatation ändert sich praktisch nicht, quer zur Faser verursacht die Schwindung eine Änderung des Dilatationssignals. Dieses Verhalten konnte erwartet werden, weil die Glasfaser eine deutlich höhere Steifigkeit als die Matrix hat. Dadurch wird die Dilatation in Faserrichtung behindert. Nach 15 Stunden sind die Dilatationssignale im Gleichgewicht.

Auch diese Daten lassen sich über der Temperatur auftragen, Abb. 5.3 zeigt diese Darstellung. Die oben erwähnten Hysteres-Effekte im Temperatursignal während der Abkühlphase sind auch in dieser Abbildung sichtbar. Wie bereits in früheren Versuchen beschrieben werden sie von der Temperaturträgheit und der Geometrie der Probe beeinflusst. Der Vergleich mit dem Temperaturprofil aus Abb. 5.2 verdeutlicht, dass der Versuch bei 39 °C beginnt und bei etwa 20 °C zu Ende ist. Der mit dem Pfeil gekennzeichnete Bereich der Dilatationssignale im Temperaturmaximum stellt einen Teil der polymerphysikalischen Schwindung dar. In Faserrichtung bleibt die Dilatation auch nach Versuchsende positiv.

Da die Abkühlphase durch die Artefakte gestört ist, wurde diese Probe für die Bestimmung des Wärmeausdehnungskoeffizienten noch einmal aufgeheizt. Da das Material nun vollvernetzt ist und im Festkörperzustand vorliegt, folgen die DMS-Signale direkt der Temperatur. Trägheitseffekte führen zu einer Hysteres, die Abb. 5.4 zeigt. Die Bereiche für die Auswertung der Wärmeausdehnungskoeffizienten sind jeweils für Aufheiz- und

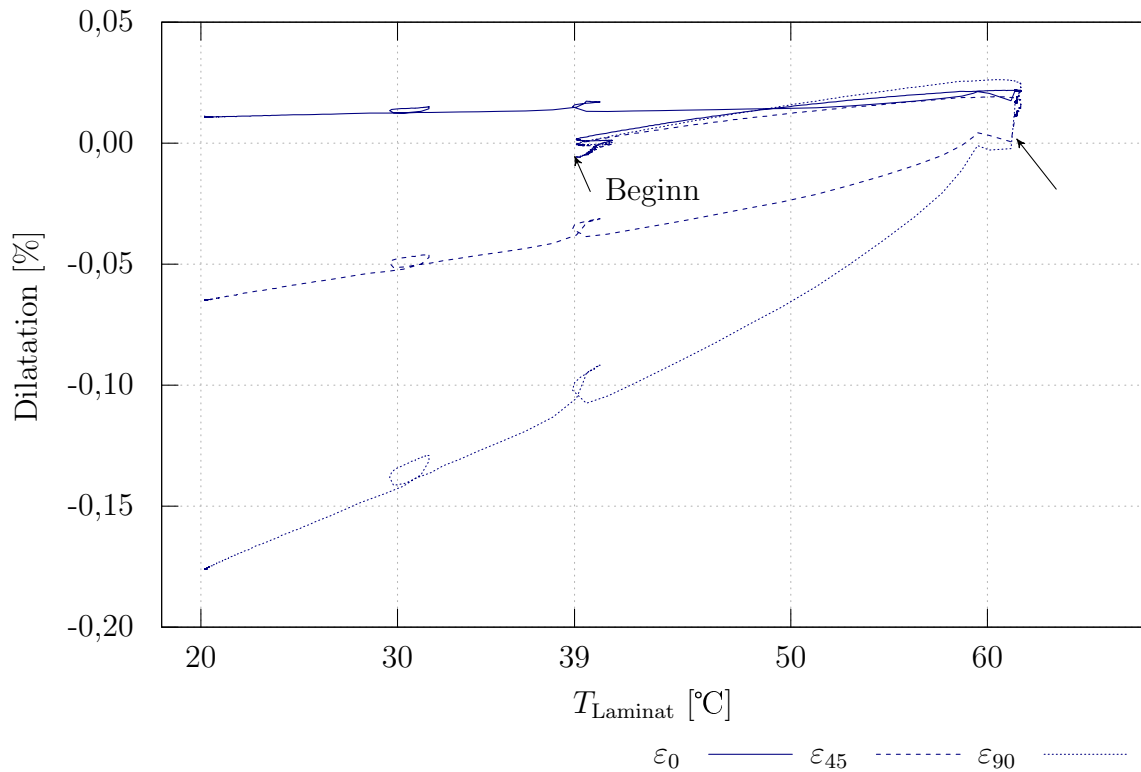


Abb. 5.3.: DMS im Laminat, Probe 1752GfK. Dilatation über Temperatur

Abkühlphase separat gekennzeichnet. Sie wurden sowohl in der Aufheiz- als auch in der Abkühlphase bestimmt und in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

	α_T Aufheizphase [ppm/K]	α_T Abkühlphase [ppm/K]
DMS ₀	-2,32e-6	1,06e-7
DMS ₄₅	1,83e-5	1,50e-5
DMS ₉₀	5,62e-5	4,73e-5

Tab. 5.1.: Richtungsabhängige Wärmeausdehnungskoeffizienten im UD-Laminat

Die Abbildungen 5.2 bis 5.4 zeigen, dass die Beobachtung und Quantifizierung von Schwindung und Wärmedehnung mit Hilfe von DMS-Rosetten prinzipiell möglich ist. Jedoch sind zur vertieften Untersuchung weitere systematische Arbeiten erforderlich. Dazu gehören beispielsweise Untersuchungen, wie sich die folgenden Parameter auf die Messgrößen Dilatation, Schwindung und Wärmedehnung auswirken:

- Abhängigkeit der Messgrößen vom Faseranteil und Faserrichtung
- Unterschiedliche Gelegedicken

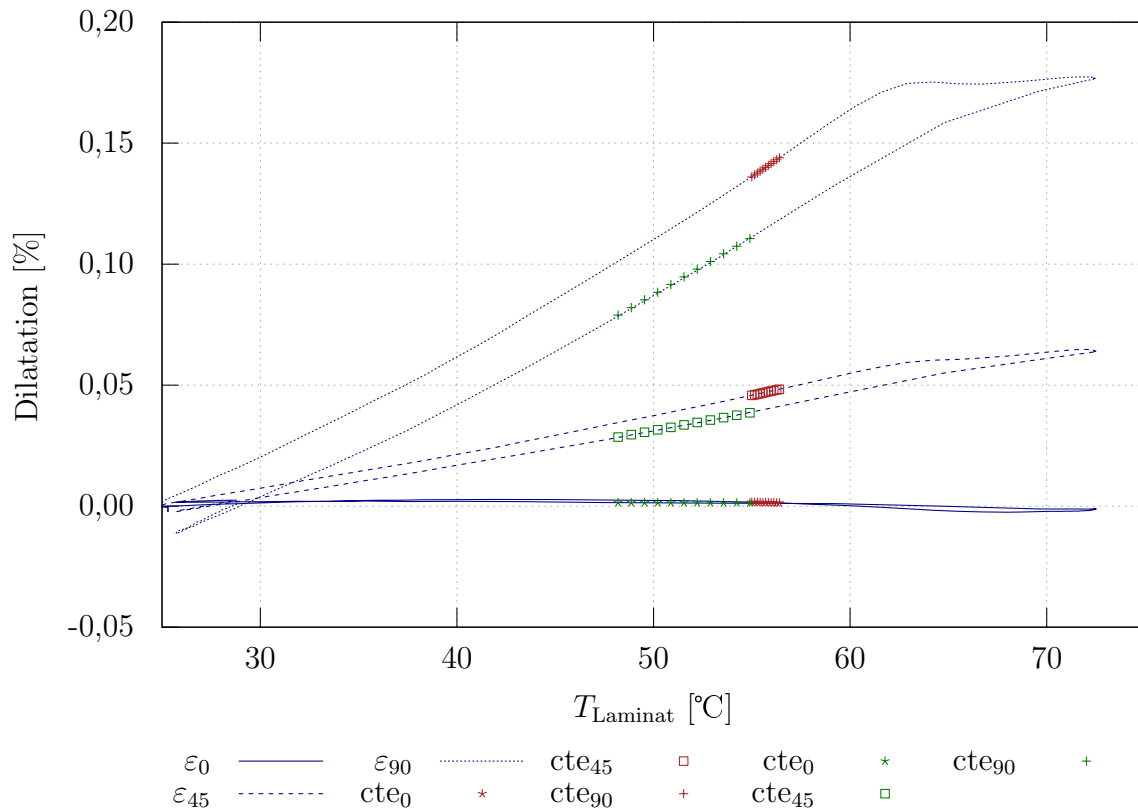


Abb. 5.4.: DMS im Laminat, Probe 1752GfK. Dilatation über Temperatur

- Unterschiedliche Gelegetypen
- Prozessführung hinsichtlich Temperung
- Unterschiedliche Matrixtypen
- Beeinflussung der Matrixhaftung am DMS durch Anwesenheit der Fasern beziehungsweise Beeinflussung der Anhaftung der Matrix an der Faser durch Anwesenheit der DMS

Um mit der Einbettung von DMS in Lamine Hinweise auf die Entstehung interner Spannungen im Laminat finden zu können, müssen darüber hinaus noch geeignete Materialmodelle gefunden und beurteilt werden.

DMS-basierte in-situ Schwindungsmessung in der Verklebung. Die DMS-basierte in-situ Schwindungsmessung ist in einem Experiment eingesetzt worden, bei dem ein L-Steg auf ein Laminat geklebt wurde. Da auch hier die statistische Absicherung fehlt und Verbesserungen erforderlich sind, werden die Ergebnisse in diesem Kapitel vorgestellt.

Eine Skizze der Verklebung ist in Abb. 5.5 gezeigt. Links der L-Steg, den Klebstoff in seiner typischen Dreiecksgeometrie vor der Verklebung und die untere Struktur, rechts nach dem Fügen und Abstreichen überschüssigen Klebstoffes. Es geht in diesem Experiment

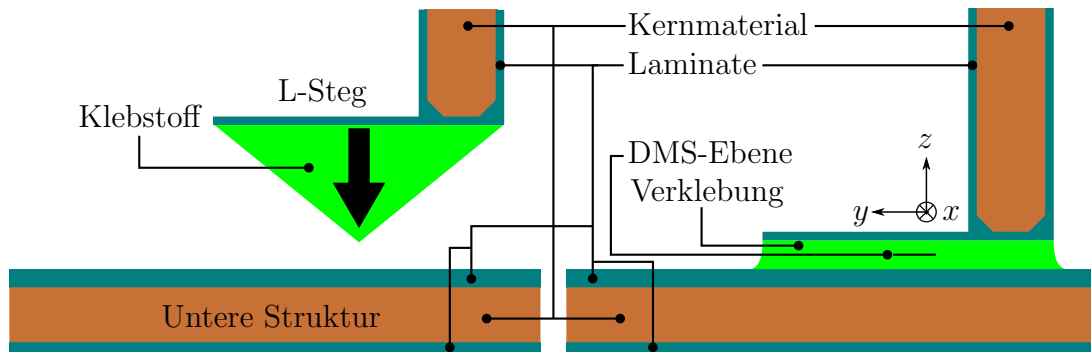


Abb. 5.5.: Schematische Darstellung der Verklebung

erneut um die Quantifizierung der Schwindung nach Gelierung sowie um die Orientierung des Hauptachsensystems. Im Unterschied zu früheren Untersuchungen kommt hier jedoch der Klebstoff BPR 135G3 der Firma Hexion Stuttgart GmbH zum Einsatz, der mit dem Härter BPH 137G gehärtet wird, ebenfalls von der Hexion Stuttgart GmbH. Die wichtigsten Eigenschaften dieses Materials gibt Tab. 5.3 an. Es handelt sich wie bei der zuvor untersuchten Reaktionsharzmasse RIMR135 mit RIMH137 um ein Epoxi-Amin-Gemisch, das jedoch mit pyrogener Kieselsäure und Kurzglasfasern versetzt ist, um die typische Eigenschaftsanforderung an Klebstoffe nach hoher Viskosität und pastösem Verhalten zu erfüllen. Um einen Bezug zur Praxis zu schaffen, wurde das Temperaturprofil zweistufig gewählt, wie Abb. 5.6 zeigt. Dieser Temperzyklus kommt in einer bestimmten Rotorblattfertigung zum Einsatz. Man erkennt sofort das Temperaturmaximum aufgrund von Exothermie in der Probe bei etwa zwei Stunden. Anschließend beginnt die Aufheizung auf die Tempertemperatur T_c . Nach etwa zwölf Stunden ist die Temperung abgeschlossen und der Ofen kühlt ab. Es dauert etwa weitere zehn Stunden, bis die Raumtemperatur erreicht ist.

Die Verklebung selbst war die größte Herausforderung in diesem Experiment: einerseits verfügt das Material über eine sehr hohe Viskosität, andererseits ist es eingefärbt. So ist nicht ersichtlich, in welcher Lage sich die DMS befinden. Die Abb. 5.7 zeigt den Verklebevorgang. Detail a) zeigt, wie auf dem Laminat der Klebstoff aufgetragen ist und wie die DMS darauf positioniert werden. Nur in dem Bereich der Messstelle ist auf die untere Struktur Klebstoff aufgetragen worden, um die genaue Positionierung der DMS-Rosette zu ermöglichen. Über den Rest der Verklebung war der Klebstoff auf dem L-Steg aufgebracht, wie in der Industrie üblich in Form eines Dreiecks, dessen Spitze die untere Struktur zuerst berührt. So soll sicher gestellt werden, dass das Material von der Mitte des L-Stegs nach außen verdrängt wird. Detail b) in Abb. 5.7 zeigt den L-Steg über der unteren Struktur unmittelbar vor der eigentlichen Verklebung. Detail c) zeigt dann den kompletten Aufbau, der zur Temperung bereits im Ofen positioniert und zur Messung der Schwindung verkabelt ist.

Abb. 5.8 zeigt die resultierenden Dilatationen. Sofort fällt das zweite lokale Maximum von ε_c auf, das durch den Pfeil markiert ist. Vermutlich handelt es sich dabei um eine Wärmedehnung im Festkörperzustand, die die Struktur dem Klebstoff aufprägt. Mit weiter steigender Temperatur setzt dann Erweichung ein, so dass das Material auch weiter

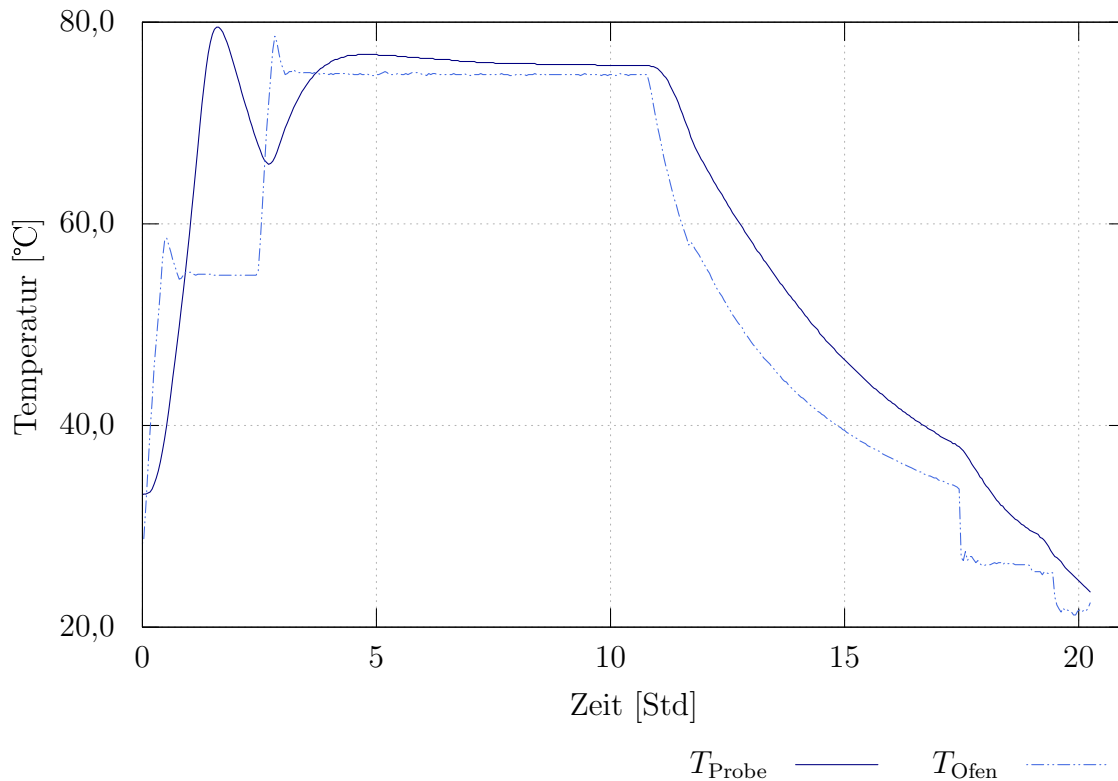


Abb. 5.6.: Temperatur über Zeit für die Verklebung

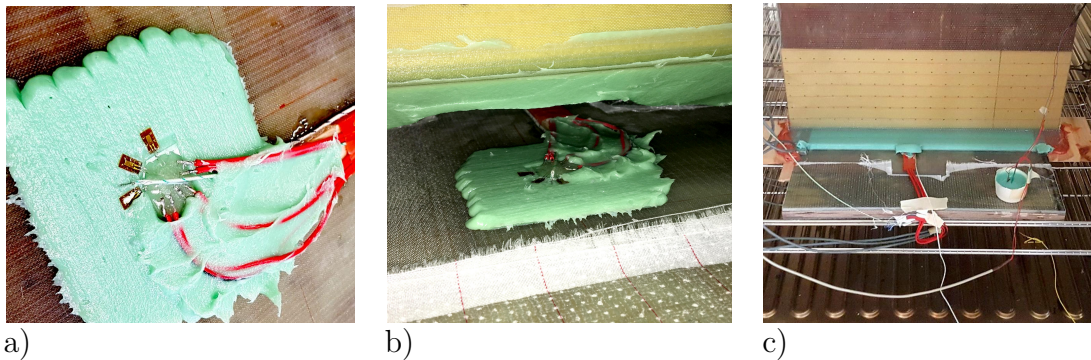


Abb. 5.7.: Positionierung der DMS und Verklebevorgang

vernetzen und schwinden kann. Diese aufgeprägte Dehnung tritt nur für ε_c auf, weil nur dieser DMS in Richtung der größten Steifigkeit ausgerichtet ist, siehe auch Abb. 5.5.

Für die Schwindungsendwerte kann abgelesen werden $\varepsilon_a = -0,18 \%$, $\varepsilon_b = -0,09 \%$ und $\varepsilon_c = -0,02 \%$. Einerseits erscheinen diese Werte in Anbetracht der relativ hohen Gelierungstemperatur von $T_{\text{Gel}} = 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ relativ gering, andererseits nimmt die das Klebeharz umgebende Struktur einen großen Einfluss auf die Entwicklung der Schwindung, weshalb die absoluten Zahlenwerte plausibel sind.

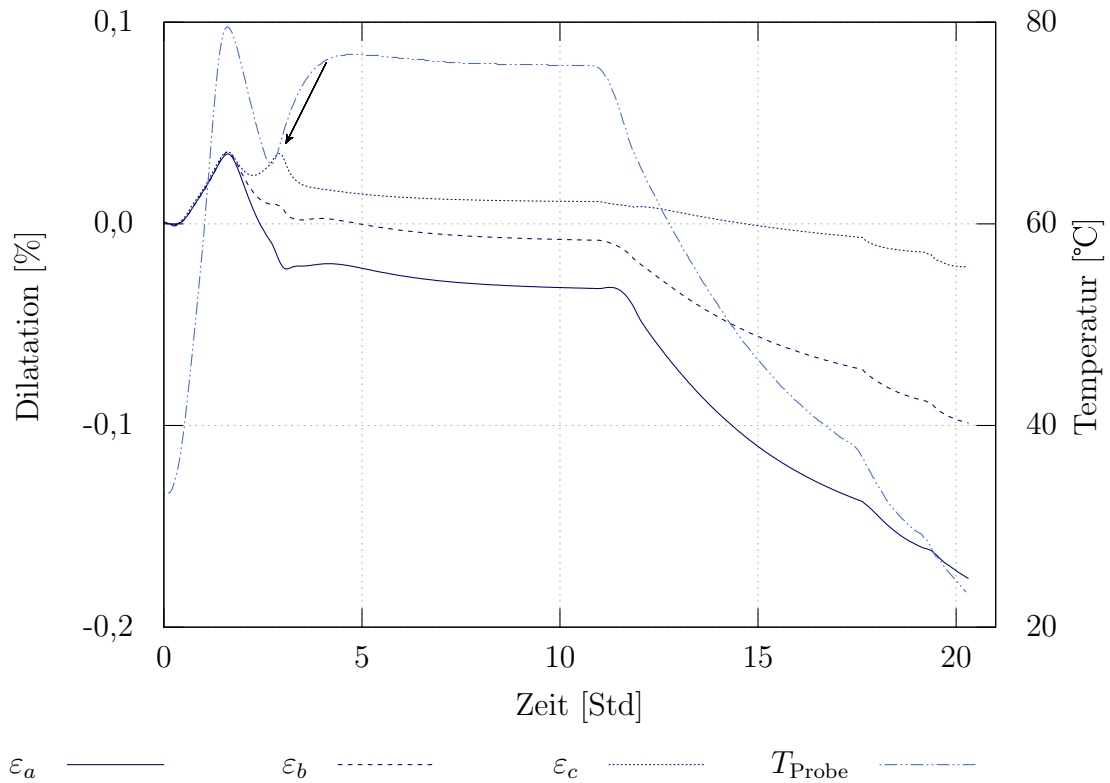


Abb. 5.8.: DMS der Verklebung, Probe 1854. Dilatation über Temperatur

Aufgrund vorangegangener Diskussionen bezüglich der Ausrichtung des Hauptachsensystems in Proben, in denen, wie in diesem Experiment, die Wärmedehnung einen erheblichen Anteil an der Gesamtschwindung hat, wird an dieser Stelle auf eine erneute Darstellung verzichtet. Stattdessen kann man auch aus der Abbildung 5.8 erkennen, dass die Dilatation in Richtung der größten Bauteilsteifigkeit am geringsten ist. Dies ist die Richtung von DMS_a beziehungsweise die x -Richtung in Abb. 5.5. In Richtung der geringsten Bauteilsteifigkeit ist die Dilatation am größten, dies ist die Richtung von DMS_c beziehungsweise die y -Richtung in Abb. 5.5. Aufgrund des so deutlichen Verhaltens wird die erste Hauptachse in Richtung von DMS_c liegen, die zweite Hauptachse in Richtung von DMS_a. Sehr deutlich nimmt die umgebende Struktur Einfluss auf die Lage des Hauptachsensystems.

Aufgrund der hohen Viskosität muss jedoch noch geprüft werden, ob die DMS ihre Lage während des Verklebeprozesses geändert haben. Nur, wenn sie ihre ursprüngliche Orientierung beibehalten haben, dürfen die gemessenen Werte akzeptiert werden. Abb. 5.9 zeigt zwei Schnitte durch die Verklebung. In der linken Abbildung erkennt man, dass DMS_a sich etwas gedreht hat: das Messgitter ist nicht mehr parallel zur unteren Struktur. Die Winkelabweichung ist jedoch klein und wird daher vernachlässigt. Die Orientierung von DMS_b scheint sich nicht geändert zu haben. In der rechten Abbildung erkennt man, dass DMS_c ebenfalls nicht mehr parallel zur unteren Struktur, er hat sich um etwa 8° geneigt. Würde man für eine erste Annäherung die Werte von DMS_c aufgrund trigonometrischer Überlegungen korrigieren wollen: $\varepsilon_{c,\text{korrigiert}} = \frac{\varepsilon_c}{\cos 8^\circ}$, würde die Änderung die dritte Nachkommastelle von ε_c beeinflussen. Daher wird dieser Fehler vernachlässigt. Auch für die

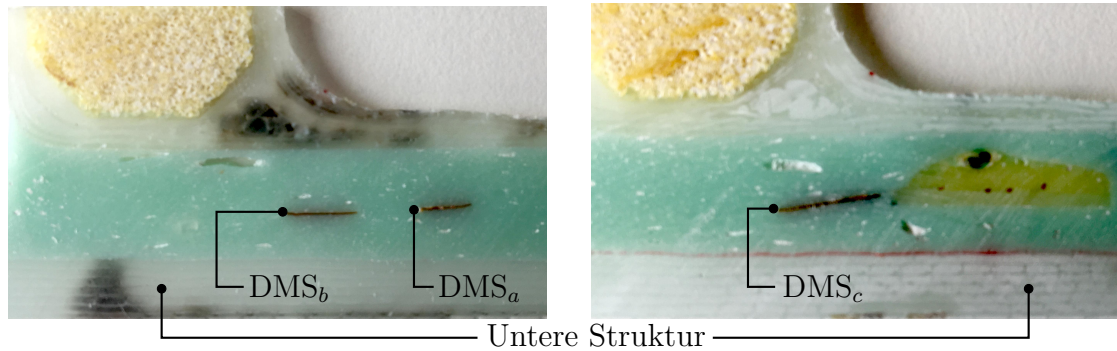


Abb. 5.9.: Schliffbild: DMS in Verklebung

Spannungsabschätzung wirkt sich dieser Fehler auf die zweite Nachkommastelle von σ_B aus und wird daher vernachlässigt.

Es ist in weiteren Arbeiten zur Schwindungsuntersuchung an hochviskosen Klebstoffen jedoch unablässig, die Positionierung der DMS besser zu kontrollieren oder die Füge-technik so anzupassen, dass die DMS ihre Orientierung beibehalten können.

Nun stehen auch gemessene Werte zur Verfügung, um die Spannungen in der Verklebung abzuschätzen, und Tab. 4.2 kann um die Daten aus der Verklebung ergänzt werden. Der Klebstoff enthält Glasfasern mit einer Länge weniger Millimeter. Je nach Ausrichtung dieser Fasern in der Probe, die für die Ermittlung der Materialeigenschaften herangezogen wird, können die Materialeigenschaften großen Schwankungen unterliegen. Weil die Faserausrichtung in der Verklebung unbekannt ist, sind für die Ergebnisse in Tab. 5.2 die-

Experiment	ΔT [°C]	ε_1 [%]	ε_2 [%]	σ_1	σ_2	σ_3 [MPa]	σ_V	Festigkeit
1643	53	-0,59	-0,39	-76,9	-72	-78,3	64,5	70
1751	0	-0,35	-0,32	-12,6	-11,8	-14,8	11,4	70
Verklebung $_{\perp}$	57	-0,18	-0,02	-56,6	-52	-55,3	48,4	68,2
Verklebung $_{\parallel}$	57	-0,18	-0,02	-89,6	-83,3	-87,8	67,5	77,7

Tab. 5.2.: Vergleichsspannung σ_V nach Beltrami für mehrere Experimente

jenigen Parameterkombinationen zugrunde gelegt worden, die den niedrigsten E-Modul liefern (Verklebung $_{\perp}$ in Tab. 5.2) und die den höchsten E-Modul (Verklebung $_{\parallel}$ in Tab. 5.2) liefern. Den niedrigsten E-Modul erhält man, wenn die Fasern im Klebstoff quer zur Prüfrichtung ausgerichtet sind, den höchsten E-Modul erhält man, wenn die Fasern parallel zur Prüfrichtung ausgerichtet sind. Durch den Herstellprozess der Proben lässt sich die Ausrichtung der Fasern in den Proben steuern. In dem entsprechenden Bereich der Spannungen werden sich die tatsächlich auftretenden Spannungen unter Berücksichtigung der in Kap. drei erwähnten Einschränkungen bewegen.

Die Eingangsparameter, die zur Berechnung der Ergebnisse in den Tabellen 4.2 und 5.2 zugrunde liegen, fasst die Tab. 5.3 zusammen. Darin sind die Materialeigenschaften des

Experiment	E [MPa]	ν [-]	ΔT [K]	α_T [%/K · 10 ⁻³]
1643	3260	0,38	53	6,5
1751	3260	0,38	0	6,5
Verklebung _⊥	4110	0,37	57	6,3
Verklebung _∥	5720	0,4	57	7,4

Tab. 5.3.: Eingangsparameter für Chemo-thermoelastische Materialmodellierung

Klebstoffes das Ergebnis eigener Messungen. Man erkennt sofort den großen Einfluss, den die Materialeigenschaften auf die abgeschätzten Spannungen haben. Vergleicht man die berechneten Spannungen in Tabelle 5.2 mit den Festigkeiten, wird in jedem Fall offensichtlich, dass die internen Spannungen aufgrund von Wärmedehnung und chemischer Schwindung in den Bereich der Materialfestigkeit kommen und so die Entstehung von Rissen begünstigen können. Das dürfte insbesondere dann der Fall sein, wenn das Material aus sehr hohen Temperaturen wie beispielsweise $T_{\text{Probe}} \approx 200$ °C schnell abkühlt, so dass Relaxationseffekte keinen nennenswerten Beitrag zur Spannungsreduktion beitragen können.

DMS-basierte in-situ Schwindungsmessung im Bauteil. Die DMS-basierte in-situ Schwindungserfassung hat sich bewährt für ungefüllte Reinharzproben unter Laborbedingungen sowie in einem Versuch am Klebeharz. Es hat sich auch im Vergleich mit rheologischen Messungen gezeigt, dass beide Methoden nahezu zeitgleich Gelierung anzeigen. Daher wäre es zwar möglich, die Temperatur in der Hinterkantenverklebung während einer Verklebung aufzuzeichnen und dieses Temperatur-Zeit-Profil im Rheometer nachzufahren, um die Temperatur bei Gelierung auswerten zu können. Da jedoch aufgrund vorangegangener Abschnitte davon auszugehen ist, dass die Ausprägung der Verzerrungen von der umgebenden Struktur abhängig sind, wird es erforderlich sein, die DMS-basierte Schwindungserfassung in einer realen Verklebung einzusetzen.

Ein Unterschied zu den Messungen im Labor besteht darin, dass auf eine der beiden Rotorblattschalen eine Verkleberaupe aufgetragen wird. Während die Raupe vollständig aufgetragen wird, beginnt das älteste Material bereits mit der Vernetzung, also treten hier auch Gelierung, Vitrifizierung und polymerphysikalische Schwindung früher ein. So könnte die Deformation der Verkleberaupe die Vernetzung mehr oder weniger definiert stören, sobald die beiden Blatthälften aufeinander positioniert werden. Die Untersuchung, ob diese Störung auch das Schwindungsverhalten und damit den Aufbau interner Spannungen positiv oder negativ beeinflussen kann, steht noch aus.

Ermüdung Die Messergebnisse haben gezeigt, dass die Temperatur bei Gelierung den größten Einfluss auf die Schwindungsendwerte und damit mutmaßlich auch auf die Entste-

hung interner Spannungen hat. Da die Ermüdungsbelastungen eines Rotorblattes während seines Lebenszyklus' größer sind als statische Belastungen, wäre auch eine Untersuchung des Einflusses der Gelierungs- und Vitrifizierungstemperatur auf das Ermüdungsverhalten interessant.

Es ist zu erwarten, dass sich der Einfluss der Schwindung vor allem auf eine Änderung der Mittelspannung dehnungsgesteuerter Messungen auswirkt.

Chemische Formulierungen. Die hier gezeigten Versuche haben sich auf die Produktgruppe der Epoxidharze konzentriert, die mit klassischen Aminen im stöchiometrischen Mischungsverhältnis vernetzt werden. Diese Arbeit zeigt ein mögliches Basis-Vorgehen, das sich auf andere Problemstellungen übertragen lassen sollte. Daher besteht weiterer Forschungsbedarf im Hinblick auf andere Werkstoffe und Werkstoffklassen, deren Härtingsreaktion sich deutlich von den hier betrachteten unterscheiden kann (z. B. schnell vernetzen) oder denen eine komplett andere Chemie zugrunde liegt (z. B. Polyurethan, Polyester). Von Polyester-Systemen ist bekannt dass sie eine größere Schwindung aufweisen als EP-Systeme [Fie09]. Die DMS-basierte in-situ Schwindungserfassung zeigt gute Übereinstimmung von Rheologie- und Schwindungsmessung für Epoxidharze, dieser Nachweis steht für andere Produkte noch aus, um die Frage nach Schwindungsmarkierungen und ungewolltem Entformen durch Schwindung bei diesen Materialien zu beurteilen.

Auch die Untersuchung der lokalen Randzonen an Füllstoffen stellt ein künftiges Forschungsgebiet dar. Vorstellbar wäre die Untersuchung unterschiedlicher Füllstoffe (sphärisch, eben, Kurz- und Langfasern) sowie die Unterscheidung zwischen Verdrängungs-, Dichte- und Entmischungs-Effekten sowie der Einfluss funktionalisierter Oberflächen.

Homogenität. Die Experimente in rechteckiger Kavität haben gezeigt, dass sich die Schwindung an der Temperaturverteilung und der umgebenden Struktur ausrichtet. Auch hier hat die Temperatur bei Gelierung und Vitrifizierung einen großen Einfluss auf das Ergebnis. Da jedoch in einer realen Hinterkantenverklebung ein inhomogenes Temperaturfeld vorliegt, wird sich auch die Schwindung inhomogen einstellen. Ein Aspekt, der sich daraus ergibt, ist die Betrachtung der Homogenität eines so vernetzten und geschwundenen Materials und die Frage, ob es gerechtfertigt ist, dieses Material während des Auslegungsprozesses und des Betriebs weiterhin als homogen zu betrachten. Inwiefern sich die Berücksichtigung solcher Effekte allerdings auf die Auslegung und den Betrieb von Rotorblättern eignet oder auszahlt, ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Abschnitt 4.5.2 hat einen Hinweis auf die Beeinflussung mechanischer Eigenschaften durch die Temperaturbehandlung geliefert, auch wenn für diese Experimente nicht explizit die Temperatur bei Gelierung kontrolliert wurde, sondern der gesamte Temperzyklus und damit indirekt auch die Gelierungstemperatur.

Interphase. In der Literatur finden sich Hinweise, dass sich in unmittelbarer Nähe der Füllstoffe oder Fremdkörper die Eigenschaften (Dichte, mechanische Eigenschaften, Netzwerkichte) der Matrix ändern. Diese Zonen werden als Interphase, seltener auch als Lyosphäre bezeichnet. Ungeklärt ist, in welchen Stadien der Vernetzung (flüssig, gelartig, fest) sich die Interphase ausbildet, welche Randbedingungen ihre Entstehung beeinflussen

und welchen Einfluss sie auf die polymerphysikalisch wirksame Vernetzungsschwindung vor, während und nach Gelierung, sowie auf quasistatisch oder zyklisch ermittelte mechanische Eigenschaften hat.

Auch beliebige Verstärkungsfasern können als solche Füllstoffe oder Fremdkörper angesehen werden. Dann kommt zu dem physikalischen Effekt ihrer Verdrängungswirkung im Matrixmaterial noch der chemische Effekt ihrer Oberflächenbehandlung hinzu, der bislang ebenfalls noch wenig erforscht ist.

Eigenschaftsentwicklung nach einsetzender Gelierung. Eine begründete Annahme für die Entwicklung der Materialsteifigkeit $\frac{M(\alpha)}{M_{\max}}$ ist in Abschnitt 3.2 gemacht worden (Entwicklung der Steifigkeit analog zum rheometrischen Drehmoment). Es ist jedoch unklar, ob diese Annahme die Realität mit ausreichender Qualität widerspiegelt. An dieser Stelle besteht weiterer Forschungsbedarf, um zu klären wie sich das Material im Übergangsbereich zwischen flüssiger und fester Phase verhält.

Das wesentliche Problem dabei dürfte in der Prüfmethodik liegen. In Abschn. 4.5.2 wurde gezeigt, dass Knochenproben nach einer Temperung bei Raumtemperatur und 45 Minuten bei 70 °C einen Umsatz von $\alpha = 0,803$ erreichen. Interessant sind jedoch die Eigenschaften für $0,6 < \alpha \leq 1$, weil Gelierung für $\alpha_{\text{Gel}} \leq \alpha \leq \alpha_{\text{Vit}}$ beginnt, siehe dazu Abschnitt 3.2. Die praktische Durchführung an Proben, die für $0,6 < \alpha \leq 0,88$ teilweise noch gelartig oder flüssig sind, dürfte dabei die größte Herausforderung sein.

In der Offenlegungsschrift zum Patent (Az. 10 2014 108 690.2, [Tra15]) beschreibt der Autor, wie ein Silikonschlauch so in eine DMA eingespannt werden kann, dass die Beobachtung der Eigenschaftsentwicklung einer im Silikonschlauch aushärtenden Reaktionsharzmasse möglich ist. Diese Methode befindet sich derzeit in der Entwicklung, sollte aber die erforderlichen Ergebnisse (einschließlich des Maximums des Zug-E-Moduls für $\alpha < 1$, siehe Abb. 4.19) während der Vernetzung zeigen. Sind sie bekannt, lässt sich damit die Entstehung interner Spannungen durch Wärmedehnung unter Berücksichtigung von $E, \nu, S, s_{\text{nG}} = F(\alpha)$ berechnen.

Schwindung und Umsatz. Abschnitt 3.2 hat den Gedanken entwickelt, dass sich Schwindung und Umsatz in erster Näherung äquivalent zueinander verhalten, d. h. die über dem Umsatz aufgetragene chemische Schwindung ist eine Gerade. Das bedeutet auch, dass nur eine der beiden Größen in Abhängigkeit eines Temperatur-Zeit-Profiles gemessen werden muss, die andere ist dann bekannt. Die Messung des Gelierungsverhaltens z. B. im Rheometer bei gleichem Temperatur-Zeit-Profil wie die Umsatzmessung liefert dann die Aussage, ab welchem Umsatz Gelierung eintritt und damit interne Spannungen entstehen. Vorausgesetzt ist, dass die Gesamtschwindung des gemessenen Systems bekannt ist. Rheometrie und die hier vorgeschlagene rechnerische Abschätzung können einen ersten Hinweis liefern, welcher Teil der Gesamtschwindung die internen Spannungen hervorruft.

Linearität von Schwindung und Umsatz. Eine der wichtigsten Annahmen für die rechnerische Abschätzung der Schwindung in Abschnitt 3.2 ist der lineare Zusammenhang von Schwindung und Umsatz, der auf die Messungen von [HON09] (Ultraschall- und Kalorimetriemessungen) zurückgeht. Es wäre interessant zu prüfen, ob mit anderen Methoden, die direkt die Reaktionskinetik beobachten (z. B. FTIR), dieser lineare Zusammenhang

bestätigt werden kann oder ob sich im Feststoffzustand die Vernetzung weiterentwickelt während die Entwicklung der Schwindung stagniert und sich so im Inneren des Polymers ein freies Volumen ausbildet (siehe auch [Blu02; TL16]).

Gelierung, Enthalpie, Umsatz und interne Spannungen. Die In-Situ-Abschätzung der Schwindung während eines Verklebevorgangs in einer Rotorblattproduktion ist wünschenswert, beispielsweise um die Prozessgüte zu beurteilen. Dazu würde man ausschließlich eine Temperaturmessung über der Zeit durchführen müssen. Damit ließe sich die Enthalpie abschätzen, die zur Vernetzung zur Verfügung steht. Abschnitt 3.2 hat gezeigt, dass die Gelierung in sehr engen Grenzen immer für denselben Umsatz eintritt, wenn gilt $T_{G,pot} - 20K \leq T_c \leq T_{G,pot}$. Das muss auch bedeuten, dass die Enthalpie bei Gelierung nahezu konstant ist. Durch Korrelation mit derjenigen gemessenen Temperatur, die bei Gelierung vorliegt, lässt sich dann durch die Summe aus polymerphysikalischer Vernetzungsschwindung und Wärmedehnung die resultierende Schwindung und damit die resultierenden internen Spannungen abschätzen. Dazu ist noch die Ermittlung der Enthalpie erforderlich. Ein erster Ansatz könnte die Bestimmung der Reaktionsenthalpie sein:

$$H_1 = H_0 + \int_{T_0}^{T_1} c_p(T) dT \quad (5.2)$$

Die größte Schwierigkeit bei diesem Ansatz dürfte die korrekte Bestimmung der Wärmekapazitätskonstanten c_p sein, da auch sie durch einen Phasenübergang geht. Somit gilt $c_p = c_p(\alpha)$. In [Lei+18a] haben die Autoren dazu einen Ansatz gezeigt, auch in [Klu08] findet sich ein Lösungsansatz für dieses Problem.

Homogenität der Netzwerkichte. Die Autoren von [HON09] konnten eine lineare Beziehung zwischen Schwindung und Umsatz zeigen. Diese lineare Beziehung liegt vielen Ideen dieser Arbeit zugrunde. Hier konnte jedoch nicht untersucht werden, welchen Einfluss die Entstehung des Netzwerks, beispielsweise durch inhomogene Temperaturverteilung, Homopolymerisation oder $T_c > T_{G,pot}$, auf die Homogenität des Materials hat. Würden diese Untersuchungen in künftigen Arbeiten gelingen, könnten sie Hinweise darauf liefern, dass beispielsweise die Netzwerkichte in der Hinterkantenverklebung in ihrer Dickenrichtung eine andere ist als in ihrer Tiefen- und Längenrichtung. Eine solche Untersuchung kann weitere Erklärungen zur Entstehung von Rissen liefern, weil mit der Richtungsabhängigkeit der Dichte auch die mechanischen Eigenschaften richtungsabhängig werden. Zusätzlich ist zu erwarten, dass auch die inneren Spannungen, die sich durch Randbedingungen und Verzerrungen aufbauen, eine Richtungsabhängigkeit entwickeln.

A. Anhang

A.1. Auswertung DSC-Daten

Die Differential Scanning Calorimetry (DSC) kommt häufig zur Ermittlung von Glasübergangstemperaturen zum Einsatz. So kann man indirekt auch den Umsatz α durch die DiBenedetto-Gleichung $\alpha = \frac{T_G - T_{G,0}}{T_{G,pot} - T_{G,0}}$ bestimmen. Im Gerät befinden sich in einem Ofen zwei Tiegel, siehe Abb. A.1. Ein Tiegel dient als Referenz und ist leer,

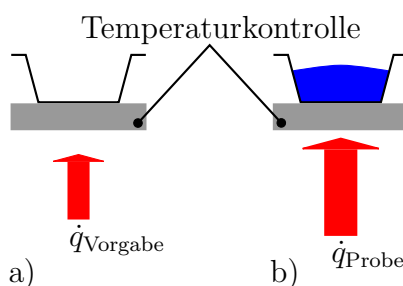


Abb. A.1.: Schematische Darstellung von Referenz- und Proben Tiegel innerhalb des Ofens einer DSC

im anderen Tiegel befindet sich die Probe. Der Ofen ist in Abb. A.1 nicht dargestellt. Die Software gibt beiden Tiegeln im abgeschlossenen, isolierten Raum eine definierte Heizrate vor. Ziel ist, dass die Temperatur in beiden Tiegeln gleich ist. Ausgewertet wird die Differenz der dazu benötigten Energieströme $\dot{q} = \dot{q}_{Vorgabe} - \dot{q}_{Probe}$ zwischen beiden Tiegeln. Diese Differenz wird über der Temperatur dargestellt, wie in Abb. A.2 gezeigt. Ändert sich die Phase der Probe beispielsweise von fest nach gelartig, ändert sich in dieser Phasenänderung der benötigte Wärmestrom zur weiteren, konstanten Temperaturerhöhung: \dot{q} ändert sich. Zeigt das Material eine exotherme Reaktion, wird also Energie aufgrund der chemischen Reaktion frei, muss weniger Energie zugeführt werden und \dot{q} ändert sich erneut. Abb. A.2 zeigt eine S-förmige Kurve, wie sie für aminisch gehärtete Epoxide typisch ist. Die Auswertung dieser Diagramme findet graphisch statt, indem an die drei Bereiche der Kurve jeweils eine Tangente angelegt wird. Darin liegt die Schwierigkeit, denn unterschiedliche Operatoren können zu unterschiedlichen Ergebnissen kommen, indem sie die Tangenten unterschiedlich an die Kurve anlegen. Die Gefahr unterschiedlicher Ergebnisse besteht insbesondere dann, wenn die Messkurve Artefakte aufweist. In Abb. A.2 könnte das Artefakt beispielsweise durch Exothermie verursacht sein, also könnte sich eine nicht vollständig ausgehärtete Probe in der DSC befinden, die

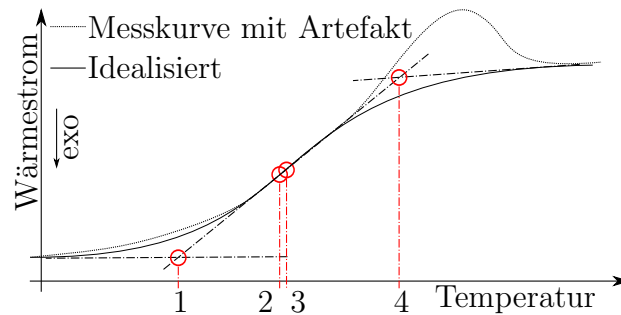


Abb. A.2.: Schematische Darstellung typischer DSC-Daten

durch weitere Wärmezufuhr während der Messung weiter vernetzt und dadurch Wärme freisetzt. Je nach Aussehen dieses auch exothermen Peaks genannten Artefakts kann er die Ergebnisse beeinflussen.

Eine weitere Möglichkeit zur Auswertung ist die Approximation der Messkurve durch eine geeignete mathematische Funktion. Ist eine solche Funktion mit hinreichender Genauigkeit an die Daten angepasst, kann durch Ableitung ihr Wendepunkt bestimmt werden. Dort lässt sich ein weiterer Glasübergangspunkt definieren, den man üblicherweise mit $T_{G,\text{inflection}}$ bezeichnet.

Die Glasübergangstemperaturen werden üblicherweise mit $T_{G,\text{onset}}$, $T_{G,\text{midpoint}}$, $T_{G,\text{inflection}}$ und $T_{G,\text{end}}$ bezeichnet, beginnend bei der niedrigsten Temperatur. Alternativ werden sie mit $T_{G,1}$ bis $T_{G,4}$ benannt.

Weiterführende Informationen zur Differential Scanning Calorimetry finden sich auch in [ERT03].

A.2. Umsatz

Die folgende Tabelle zeigt die $T_{G,\text{midpoint}}$ derjenigen Proben, deren Schwindungsexperimente in den Kapiteln vier und fünf ausführlich diskutiert wurden.

Probenbezeichnung	T_G [°C]	$T_{G,\text{pot}}$ [°C]	Umsatz [-]
1621	91,1	96,4	0,965
1624	93,2	97,3	0,973
1625	90,5	97,9	0,951
1637-1	89,8	95,4	0,963
1637-2	88,5	95,0	0,957
1638	89,8	95,4	0,963
1640-Ref	88,4	98,6	0,933
1640-1	88,4	98,6	0,933
1640-2	89,7	96,9	0,952
1640-3	87,8	95,5	0,949
1640-Verd	88,8	94,4	0,962

Probenbezeichnung	T_G [°C]	$T_{G,pot}$ [°C]	Umsatz [-]
1641-1	91,9	98,4	0,958
1641-2	92,9	99,1	0,960
1641-3	87,9	97,3	0,938
1641-Mod	88,7	94,0	0,964
1643	91,7	98,1	0,958
1646-1	95,8	97,6	0,988
1646-2	94,6	97,6	0,978
1646-3	98,1	99,5	0,991
1646-4	94,7	97,0	0,985
1646-5	94,5	97,8	0,978
1646-6	95,3	97,5	0,986
1646-7	96,9	97,8	0,994
1646-8	93,3	97,7	0,971
1646-9	98,0	100,9	0,981
1646-10	94,8	99,6	0,969
1646-11	94,6	97,9	0,978
1646-12	91,4	96,0	0,969
1647	93,2	97,1	0,974
1751	85,6	91,8	0,957
1853	94,3	99,6	0,966

Tab. A.1.: Umsatz bei Versuchsende für alle gezeigten Versuche

Auswahl einiger Versuche und zugehöriger Umsätze, berechnet nach Gl. (A.1):

$$\alpha(T_G) = \frac{T_G - T_{G,0}}{T_{G,pot} - T_{G,0}} \quad (A.1)$$

Darin sind alle gemessenen Glasübergangstemperaturen Midpoint-Werte. $T_{G,0} = -54,6 \text{ °C}$ für alle Messungen.

A.3. Koordinatentransformation

Da sowohl die ursprüngliche Basis von DMS_a und DMS_c als auch die neue Basis von DMS_b als Orthonormalsysteme vorliegen sollen, gilt, dass die Transponierte einer Matrix \mathbf{Q} gleich der Inversen derselben Matrix ist: $\mathbf{Q}^T = \mathbf{Q}^{-1}$. Bei geeigneter Bestimmung der Komponenten Q_{ij} ist \mathbf{Q} die Transformationsmatrix zur Drehung des Bezugssystems. Damit lässt sich die Matrix \mathbf{A} durch $\hat{\mathbf{A}} = \mathbf{Q}^T \mathbf{A} \mathbf{Q}$ in ihr Pendant $\hat{\mathbf{A}}$ im gedrehten Bezugssystem darstellen. Die Komponenten Q_{ij} müssen noch bestimmt werden. Für die ursprüngliche Orthonormalbasis von DMS_a und DMS_c soll gelten: \vec{e}_i , $i = 1, 2, 3$ und $(|\vec{e}_i| = 1)$, für die neue Orthonormalbasis von DMS_b $\hat{\vec{e}}_i$, $i = 1, 2, 3$ und $(|\hat{\vec{e}}_i| = 1)$

Die neue Orthonormalbasis lässt sich beispielsweise durch ein Linearkombination der ursprünglichen Orthonormalbasis darstellen:

$$\hat{e}_1 = Q_{11}\vec{e}_1 + Q_{21}\vec{e}_2 + Q_{31}\vec{e}_3 \quad (\text{A.2})$$

$$\hat{e}_2 = Q_{12}\vec{e}_1 + Q_{22}\vec{e}_2 + Q_{32}\vec{e}_3 \quad (\text{A.3})$$

$$\hat{e}_3 = Q_{13}\vec{e}_1 + Q_{23}\vec{e}_2 + Q_{33}\vec{e}_3 \quad (\text{A.4})$$

Zur Minimierung der Darstellung lässt sich notieren:

$$\hat{e}_i = \sum_{j=1}^3 Q_{ji}\vec{e}_j = Q_{1i}\vec{e}_1 + Q_{2i}\vec{e}_2 + Q_{3i}\vec{e}_3, \quad i = 1, 2, 3 \quad (\text{A.5})$$

Unter Ausnutzung von Kommutativität ($\vec{a} \cdot \vec{b} = \vec{b} \cdot \vec{a}$), Assoziativität ($(\lambda\vec{a}) \cdot \vec{b} = \lambda(\vec{a} \cdot \vec{b})$) und Distributivität ($(\vec{a} + \vec{b}) \cdot \vec{c} = \vec{a} \cdot \vec{c} + \vec{b} \cdot \vec{c}$) sowie der Orthogonalitätsbedingung in der Schreibweise mit dem Kronecker-Delta δ_{ij}

$$\delta_{ij} = \vec{e}_i \cdot \vec{e}_j = \begin{cases} 1, & \text{für } i = j, \\ 0, & \text{für } i \neq j. \end{cases} \quad (\text{A.6})$$

lassen sich die Koeffizienten eines Vektors auch über das Skalarprodukt bestimmen:

$$a_1 = \vec{a}_1 \cdot \vec{e}_1 = (a_1\vec{e}_1 + a_2\vec{e}_2 + a_3\vec{e}_3) \cdot \vec{e}_1 = a_1 \underbrace{\vec{e}_1 \cdot \vec{e}_1}_{=1} + a_2 \underbrace{\vec{e}_2 \cdot \vec{e}_1}_{=0} + a_3 \underbrace{\vec{e}_3 \cdot \vec{e}_1}_{=0} = a_1 \quad (\text{A.7})$$

Analog gilt

$$a_1 = \vec{a} \cdot \vec{e}_1, \quad a_2 = \vec{a} \cdot \vec{e}_2, \quad a_3 = \vec{a} \cdot \vec{e}_3 \quad (\text{A.8})$$

Bei Anwendung dieser Eigenschaften auf die Einheitsvektoren \hat{e}_i , $i = 1, 2, 3$, folgt

$$\hat{e}_i = \sum_{j=1}^3 (\hat{e}_i \cdot \vec{e}_j) \vec{e}_j = (\hat{e}_i \cdot \vec{e}_1) \vec{e}_1 + (\hat{e}_i \cdot \vec{e}_2) \vec{e}_2 + (\hat{e}_i \cdot \vec{e}_3) \vec{e}_3 \quad (\text{A.9})$$

Unter Ausnutzung der Gleichung (A.5) folgt dann für die Q_{ij} :

$$Q_{ij} = \vec{e}_i \cdot \hat{e}_j = \hat{e}_j \cdot \vec{e}_i \quad \text{bzw.} \quad \mathbf{Q} = \begin{bmatrix} \vec{e}_1 \cdot \hat{e}_1 & \vec{e}_1 \cdot \hat{e}_2 & \vec{e}_1 \cdot \hat{e}_3 \\ \vec{e}_2 \cdot \hat{e}_1 & \vec{e}_2 \cdot \hat{e}_2 & \vec{e}_2 \cdot \hat{e}_3 \\ \vec{e}_3 \cdot \hat{e}_1 & \vec{e}_3 \cdot \hat{e}_2 & \vec{e}_3 \cdot \hat{e}_3 \end{bmatrix} \quad (\text{A.10})$$

A.4. Umformung der Elastizitätsbeziehungen

Herleitung zur kompakten Darstellung der Elastizitätsbeziehungen der Gln. (A.11) bis (A.13):

$$\varepsilon_{11} = \frac{\sigma_{11}}{E} - \frac{\nu}{E} (\sigma_{22} + \sigma_{33}) \quad (\text{A.11})$$

$$\varepsilon_{22} = \frac{\sigma_{22}}{E} - \frac{\nu}{E} (\sigma_{11} + \sigma_{33}) \quad (\text{A.12})$$

$$\varepsilon_{33} = \frac{\sigma_{33}}{E} - \frac{\nu}{E} (\sigma_{11} + \sigma_{22}) \quad (\text{A.13})$$

Diese kompakte Darstellung der Elastizitätsbeziehungen lautet [Har15]

$$\mathbf{E} = \frac{1}{E} ((1 + \nu) \mathbf{T} - \nu (\text{tr } \mathbf{T}) \mathbf{I}) \quad (\text{A.14})$$

Zur Überprüfung betrachtet man beispielsweise das 11-Element des Verzerrungstensors:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{11} &= \frac{1}{E} ((1 + \nu) \sigma_{11} - \nu (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})) \\ &= \frac{1 + \nu}{E} \sigma_{11} - \frac{\nu}{E} (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \\ &= \frac{\sigma_{11}}{E} + \frac{\sigma_{11}\nu}{E} - \frac{\sigma_{11}\nu}{E} - \frac{\sigma_{22}\nu}{E} - \frac{\sigma_{33}\nu}{E} \\ &= \frac{\sigma_{11}}{E} - \frac{\nu}{E} (\sigma_{22} + \sigma_{33}) \end{aligned}$$

Ein Nebendiagonalterm wie beispielsweise das 12-Element lautet:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{12} &= \frac{1}{E} (1 + \nu) \tau_{12} \\ &= \frac{1}{2G} \tau_{12} \end{aligned}$$

Die anderen Elemente lassen sich analog bestimmen.

Um aus der Kompakten Darstellung $\mathbf{E}(\mathbf{T})$ den inversen Zusammenhang $\mathbf{T}(\mathbf{E})$ zu gewinnen, wird zunächst die Spur von Gl. (A.14) gebildet:

$$\begin{aligned} \text{tr } \mathbf{E} &= \frac{1}{E} ((1 + \nu) \text{tr } \mathbf{T} - \nu (\text{tr } \mathbf{T}) \text{tr } \mathbf{I}) \\ &= \frac{1}{E} (\text{tr } \mathbf{T} + \nu \text{tr } \mathbf{T} - 3\nu \text{tr } \mathbf{T}) \\ &= \frac{1 - 2\nu}{E} (\text{tr } \mathbf{T}) \end{aligned}$$

Nach Umstellen erhält man

$$\text{tr } \mathbf{T} = \frac{E}{1 - 2\nu} \text{tr } \mathbf{E} \quad (\text{A.15})$$

Durch Einsetzen von Gl. (A.15) in Gl. (A.14) und Umstellen nach \mathbf{T} folgt

$$\mathbf{T} = \frac{E}{1 + \nu} \mathbf{E} + \frac{\nu}{1 + \nu} \frac{E}{1 - 2\nu} (\text{tr } \mathbf{E}) \mathbf{I} = \frac{E}{1 + \nu} \left(\mathbf{E} + \frac{\nu}{1 - 2\nu} (\text{tr } \mathbf{E}) \mathbf{I} \right) \quad (\text{A.16})$$

und unter Ausnutzung der Beziehung für den Schubmodul $G = \frac{E}{2(1 + \nu)}$

$$\mathbf{T} = 2G \left(\mathbf{E} + \frac{\nu}{1 - 2\nu} (\text{tr } \mathbf{E}) \mathbf{I} \right). \quad (\text{A.17})$$

Bedient man sich der Aufteilung von \mathbf{E} in Spur- und Deviatoranteil, kann man eine weitere Interpretation der Gl. (A.17) finden:

$$\mathbf{T} = \frac{E}{1 + \nu} \left(\mathbf{E}^D + \frac{1}{3} (\text{tr } \mathbf{E}) \mathbf{I} + \frac{\nu}{1 - 2\nu} (\text{tr } \mathbf{E}) \mathbf{I} \right) \quad (\text{A.18})$$

$$\begin{aligned} &= \underbrace{\frac{E}{1 + \nu} \left(\frac{1}{3} + \frac{\nu}{1 - 2\nu} \right)}_{=\frac{E}{3(1 - 2\nu)}} (\text{tr } \mathbf{E}) \mathbf{I} + \underbrace{\frac{E}{1 + \nu}}_{=2G} \mathbf{E}^D \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

A.5. Zusätzliche Abbildungen zu Versuchen und Datenauswertung

Zur Abb. 3.19 zeigt Abb. A.3 den Temperaturgang $\varepsilon_\vartheta(T)$ zu dem Versuch aus Abschnitt

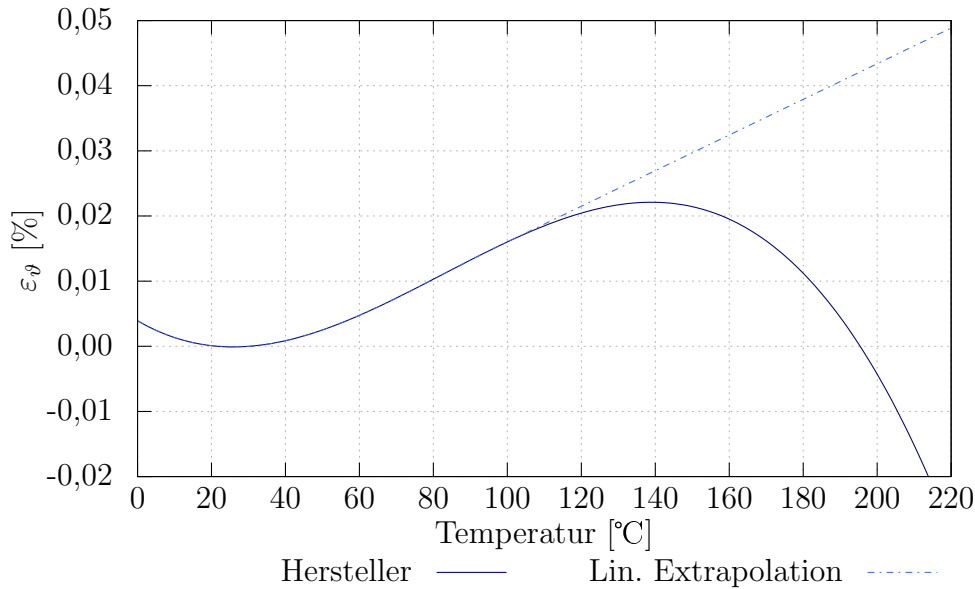


Abb. A.3.: Temperaturgang der DMS. Lineare Extrapolation oberhalb von 100 °C

3.1.6. Die Abbildung zeigt das herstellereitig angegebene Polynom dritter Ordnung. Man erkennt, dass für Raumtemperatur $\varepsilon_\vartheta(T) = 0$ und dass bereits ab etwa 100 °C die Steigung wieder abnimmt. Das wäre gleichbedeutend damit, dass der Temperaturgang $\varepsilon_\vartheta(T)$ ab Raumtemperatur zunächst zunimmt, ab etwa 100 °C wieder abnimmt. Bei 120 °C ist die Steigung schon deutlich flacher. Um den Fehler durch den Temperaturgang für hohe Temperaturen konservativ abzuschätzen, wurde daher bereits ab 100 °C linear extrapoliert. Ein typisches Polynom zur Korrektur des Temperaturgangs, in dem die Temperaturen T_i in °C: angegeben werden müssen:

$$\varepsilon_\vartheta(T) = (-21.33 + 1.98 \cdot T_i - 5.14e - 2 \cdot T_i^2 + 2.33e - 4 \cdot T_i^3 + (T_i - 20) \cdot 0.3 + 0.0333 \cdot L \cdot (T_i - 20)) / 10000 \quad (\text{A.20})$$

Die wichtigen Ergebnisse treten jedoch bei Raumtemperatur auf, daher kann der Fehler bei höheren Temperaturen vernachlässigt werden.

Diese Abbildung ist ergänzend zu den Abbildungen 3.17 bis 3.22 ab Seite 71 dargestellt. Zur besseren Übersicht von Dilatation, Gelierung und Temperatur sind in Abb. A.4 die Größen übereinander aufgetragen. Man kann gut erkennen, dass gleichzeitig mit dem Anstieg der komplexen Viskosität auch die DMS-Signale beginnen eine Veränderung anzuzeigen: die Dilatation s_{nG} setzt ein.

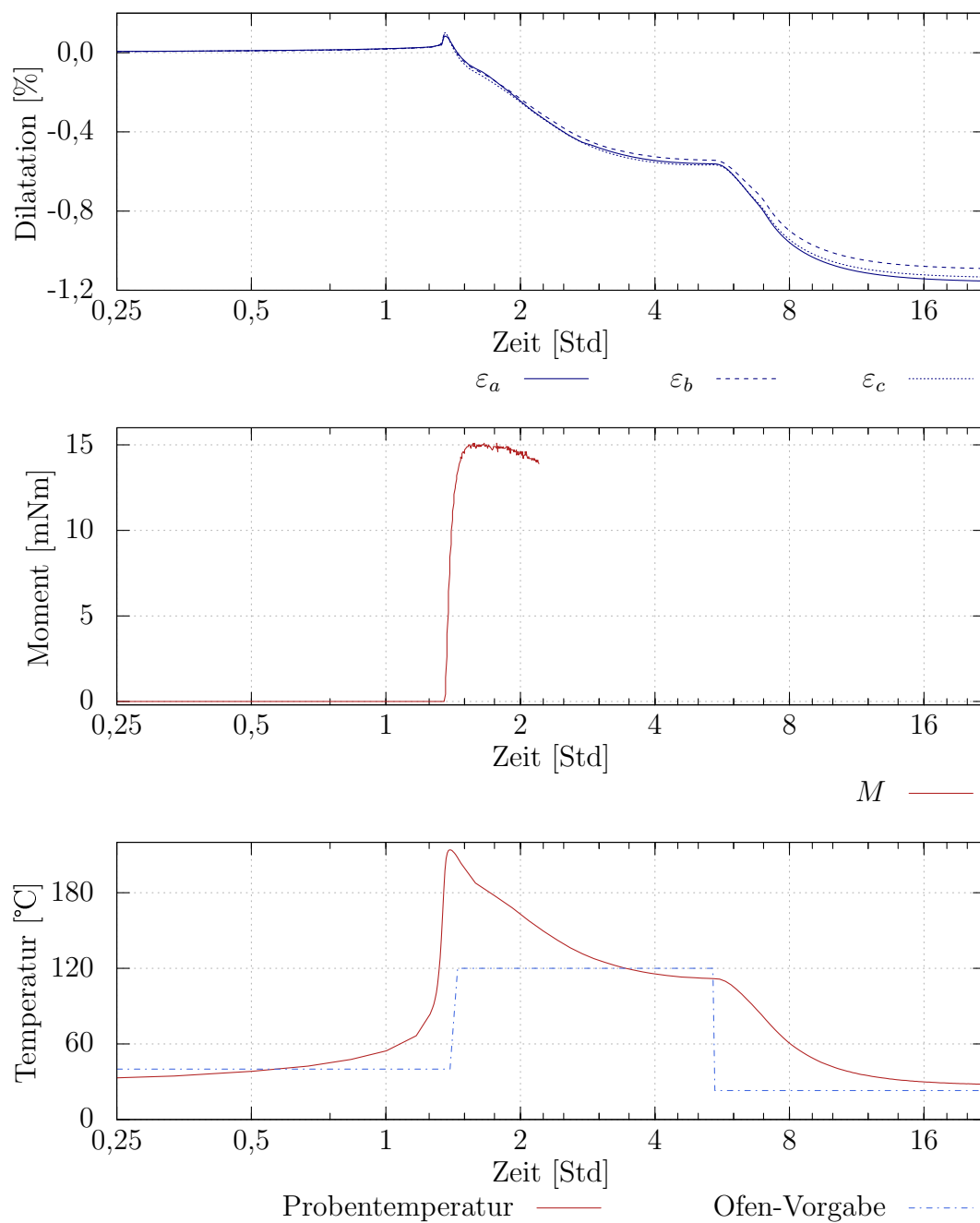


Abb. A.4.: Probe 1625, Gesamtübersicht

A.6. Mech. Daten. Proben. Prüfung und Geometrien

Allen geprüften Proben liegen dieselben Randbedingungen zugrunde:

- Prüfung bei Normklima
- Dehnungsmessung durch DMS

- Messfrequenz 25 Hz
- Dehnrate $0,01 < \dot{\epsilon} < 0,02 \text{ \%}/\text{s}$
- Gießen einer Harzplatte zwischen zwei Glas- oder Aluplatten
- Vorkonfektionieren der Proben auf einer Tischkreissäge mit Diamantsägeblatt
- Fräsen der Endkontur mit einer CNC-Fräsmaschine und einem HSS Stiftfräser

Geprüft wurde in einem Prüfraum vom Typ Instron 5501 mit einer kalibrierten 5kN-Kraftmessdose.

A.6.1. Zugstab

Der Zugstab stellt wegen seiner simplen Herstellung die einfachste Probengeometrie dar. Auch wegen der unproblematischen Einspannung und Krafteinleitung ist diese Probe zum Standard in der Industrie geworden.

Ein übliches Herstellungsverfahren ist auch das direkte (Spritz-) Gießen der Endgeometrie der Probekörper. Bei Proben von Materialien mit einer signifikanten Schwindung sind dann jedoch nur 5 von 6 Oberflächen eben. Üblicherweise fällt das Material infolge der Schwindung nach unten ein, so dass die Oberseite der Probe nach innen gewölbt ist. Deswegen sind die in dieser Arbeit verwendeten Proben der Hexion Stuttgart GmbH gefräst.

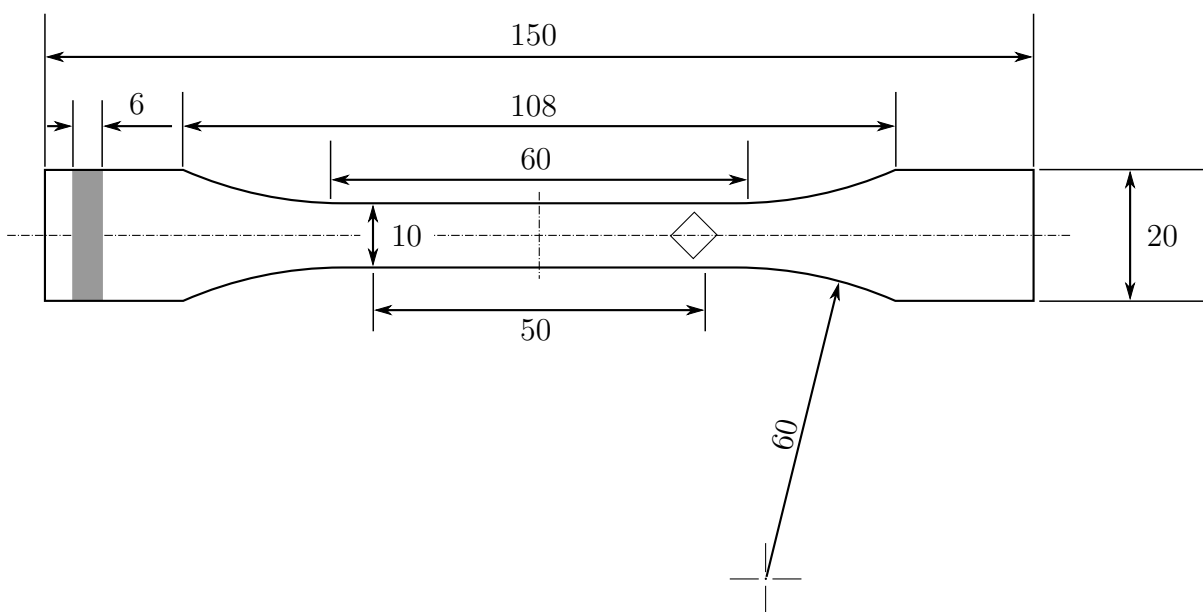


Abb. A.5.: Zugstab nach DIN EN ISO 527-2 Typ 1B

A.6.2. Schubproben

Die Schubprobe nach ASTM D7078 ist für die Ermittlung faserverstärkter Schubkennwerte mittlerweile etabliert. Für Reinharze sind wenige Veröffentlichungen bekannt, allerdings zeigen die Erfahrungen im Labor der Hexion Stuttgart GmbH, dass die Geometrie so auch für Reinharze anwendbar ist. Die Herstellung ist ähnlich einfach wie beim Zugstab, die Krafteinleitung und Probeneinspannung etwas komplexer.

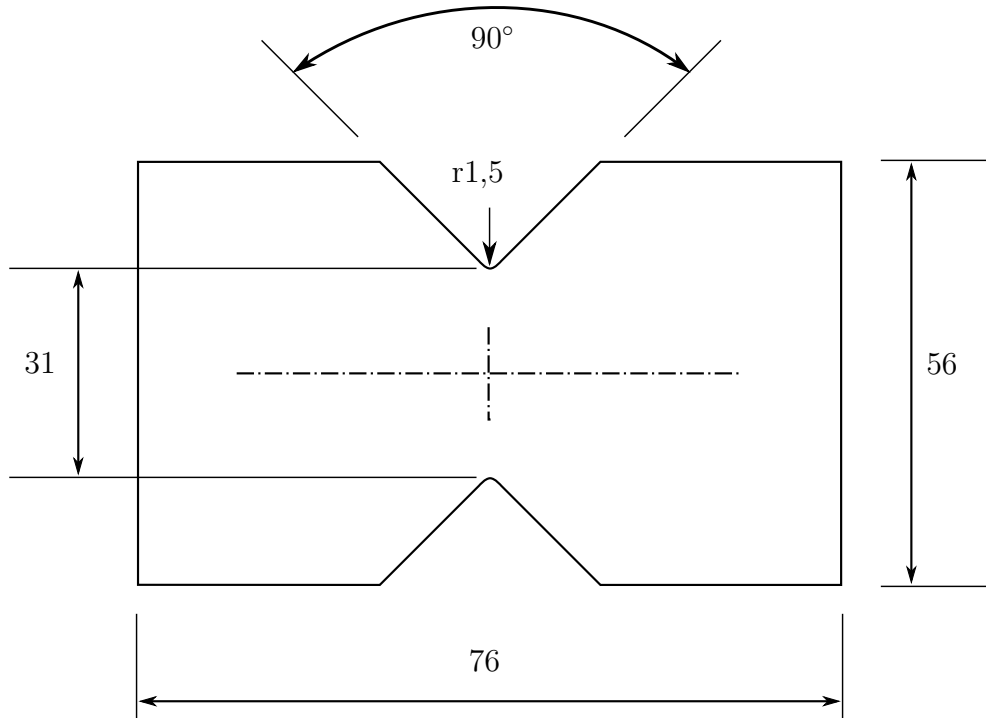


Abb. A.6.: Schubprobe nach ASTM D7078 [AST12]. Nach einer Anpassung der Dehnrates sind auch diese Ergebnisse mit denen aus dem Zugversuch nach DIN EN ISO 527-2 vergleichbar

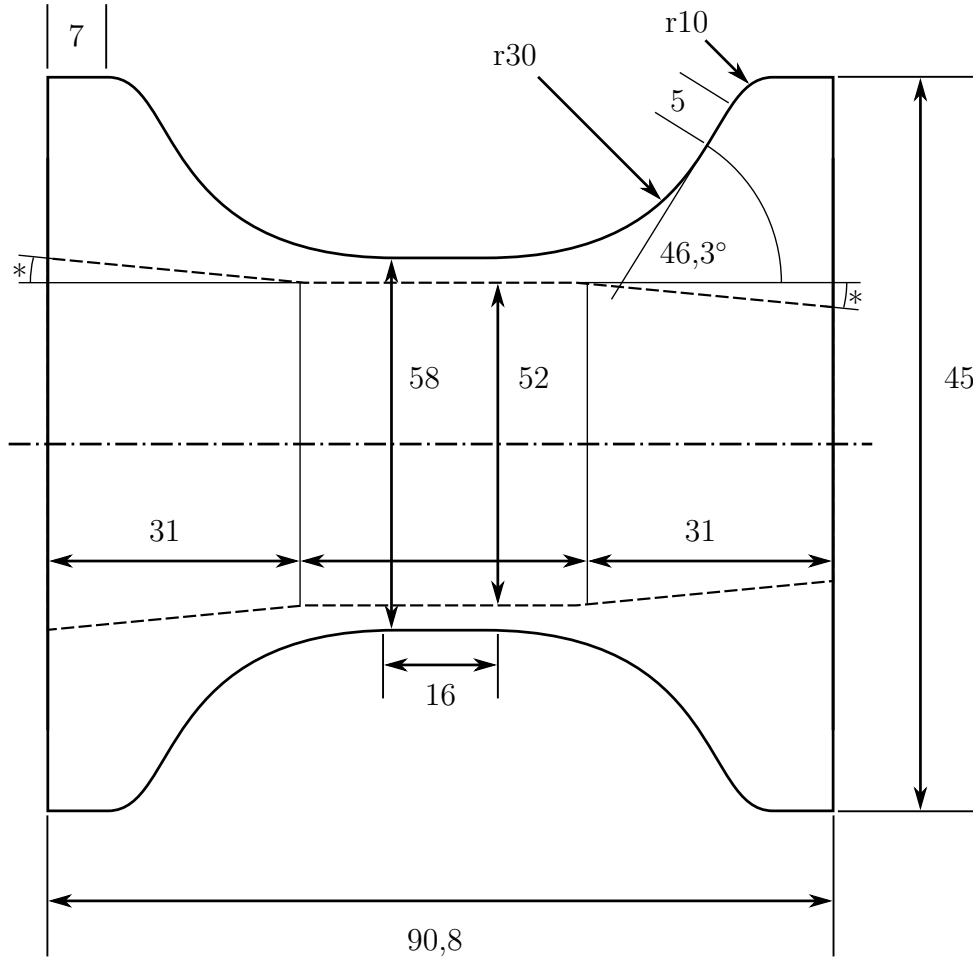
Die Geometrie im Messquerschnitt der Torsionsprobe (Eigenentwurf) ist das Optimum aus Harzeigenschaften (Erwartungswert aus dem Schubversuch nach [AST12]: $\tau_{\max} = 45$ MPa) und dem maximalen Moment der Prüfmaschine ($M_{\max} = 600$ Nm). Für eine gewählte Wandstärke $t = 3$ mm und Gleichsetzen der folgenden Gleichungen ergibt sich für den äußeren Radius $r \approx 29$ mm

$$W_p = \frac{M_{\max}}{\tau_{\max}} \quad (\text{A.21})$$

$$W_p = \frac{\pi}{16} \frac{(2r)^4 - (2r - 2t)^4}{2r} \quad (\text{A.22})$$

A.6.3. Interpretation gemessener Daten aus Standardversuchen

Messdaten lassen sich auch durch Interpolation auswerten, wenn sie ausreichend genau ist. Messdaten, die durch einfache Versuche (Zug-, Druck-, Schubversuch) anfallen, lassen



*: Auszugschrägen 3°

Abb. A.7.: Torsionsprobe, Eigenentwurf. Die Krafteinleitung erfolgt formschlüssig durch die sechseckige Formgebung der beiden Stirnseiten (nicht dargestellt)

sich sehr einfach mit einer hohen Qualität interpolieren. Dazu kommt hier eine Software (Octave) zum Einsatz, die unter Verwendung des Marquardt-Levenberg-Algorithmus' eine vorgeschlagene Funktion an gemessene Daten anpassen kann. Dieser Algorithmus hat gegenüber dem ebenfalls bekannten Gauß-Newton-Verfahren den Vorteil, auch bei schlechten Anfangsbedingungen schnell zu konvergieren [WK; Eat; Sch02]. Die Interpolation geht umso schneller und die Genauigkeit wird umso höher, umso besser die vorgeschlagene Funktion zu den gemessenen Daten passt. In Gln. (A.23) bis (A.25) sind drei geeignete Funktionen angegeben, die sich aufgrund ihrer Natur für eine Polynominterpolation der Daten aus einem Spannungs-Dehnungs-Diagramm anbieten (siehe auch [AA94]).

$$f(x) = a_1 \cdot \arctan(a_2 + a_3 \cdot x) \quad (\text{A.23})$$

$$f(x) = a_1 \cdot \tanh(a_2 + a_3 \cdot x) \quad (\text{A.24})$$

$$f(x) = a_n \cdot x^n + \dots + a_1 \cdot x + a_0 \quad (\text{A.25})$$

Die beiden ersten Funktionen sind geeignet, weil sie beide mit einer positiven Steigung durch den Nullpunkt eines kartesischen KOS gehen und im weiteren Verlauf die Steigung stetig abnimmt – ähnlich wie die Kurve eines Spannungs-Dehnungs-Diagramms. Die letzte Funktion ist geeignet, weil sie nahezu jede Form annehmen und dem Verlauf der Messdaten aufgrund der Vielzahl der Parameter sehr flexibel angenähert werden kann. Dies ist auch der Grund für die Empfehlung dieser Funktion in [WK; Eat].

Splines gleich welcher Art können Messdaten sehr gut interpolieren. Mit zunehmender Genauigkeit wird ihre Beschreibung durch eine Funktion $f(x)$ jedoch immer unhandlicher. Vorangegangene Abschnitte haben betont, dass die mechanischen Eigenschaften eines Polymers davon abhängig sind, wie die Temperaturbehandlung des Materials war und zu welchem Umsatz sie geführt hat. Das bedeutet, für jede Material-Temperaturbehandlungskombination muss mindestens eine Serie Zugversuche gemacht werden, deren Interpolation dann für gleiche Materialkombinationen mit gleicher Temperaturbehandlung gelten. Das bedeutet, die Vorhersage von Materialeigenschaften durch Interpolation ist nicht allgemeingültig sondern bezieht sich nur auf eine Material- und Temperaturbehandlungskombination. Damit ist die wahre Zeit-Temperaturkurve gemeint und nicht die an der externen Heizung eingestellte Temperaturvorgabe. Überdies verliert die Interpolation außerhalb der im Zugversuch gemessenen Dehnungswerte, die als Stützstellen des Interpolationspolynoms dienen, ihre Gültigkeit.

Interpolation und ihre Qualitätsbeurteilung

Ob eine Interpolation gut ist oder nicht, muss anhand geeigneter objektiver Kriterien beurteilt werden. Die „Summe der quadrierten Residuen“ (auch: Summe der Fehlerquadrate, engl. sum of squared residuals, „ssr“) liefert ein Skalar, das eine Hilfe bei der Bestimmung der Qualität und notwendigen Ordnung darstellt. Mit „Residuum“ ist hier der Abstand zwischen Messwert y_i und interpoliertem Wert $y_{i, \text{int}}$ in jedem Stütz- oder Messpunkt gemeint. Um nur positive Zahlen zu addieren, werden die Residuen noch quadriert. Sei n die Anzahl der Messdaten y , dann ist

$$\text{ssr} = \sum_{i=1}^n (y_i - y_{i, \text{int}})^2, \quad (\text{A.26})$$

$$\text{wssr} = \sum_{i=1}^n (w_i (y_i - y_{i, \text{int}}))^2, \quad (\text{A.27})$$

$$\text{assr} = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - y_{i, \text{int}})^2}{n}. \quad (\text{A.28})$$

Gleichung (A.26) zeigt sofort den Zusammenhang zwischen der Qualität der Polynominterpolation und dem Fehler aus der Differenz von Messwert y_i und interpoliertem Wert $y_{i, \text{int}}$. Je kleiner die Summe der Fehlerquadrate, desto besser beschreibt die aus der Polynominterpolation gewonnene Funktion die Daten. Gleichung (A.27) ergänzt die ssr noch um eine Gewichtung w_i in jedem Datenpunkt.

Gleichung (A.28) liefert die durchschnittliche Abweichung assr (average squared sum of residuals) zwischen Messwert und dem entsprechenden interpolierten Wert. Die Qualität

einer Interpolation soll im Rahmen dieser Arbeit unter Berücksichtigung der assr nach Gl. (A.28) beurteilt werden.

Aufgrund der geringen Anzahl benötigter Iterationsschritte bis zur Konvergenz des Algorithmus' soll hier darauf verzichtet werden, sie zur Qualitätsbeurteilung mit hinzuzuziehen.

Die Ordnung eines Polynoms muss so hoch gewählt werden, dass der interessante Bereich des Spannungs-Dehnungs-Diagramms sehr gut abgebildet werden kann. Allerdings steigt auch die Fehleranfälligkeit eines Polynoms mit seiner Ordnung. Wenn in den Messdaten Fehler oder Störungen vorliegen, besteht die Gefahr dass der Algorithmus nicht konvergiert und das Polynom um die gemessenen Daten pendelt. Versuche haben gezeigt, dass eine Ordnung von sechs ausreichend ist um die Spannungs-Dehnungs-Diagramme sehr gut zu interpolieren.

Anwendung der Methodik auf die unterschiedlichen Standardversuche

Tabelle A.2 vergleicht die Möglichkeiten zur Auswertung gemessener Daten für den klassischen eindimensionalen Zug-, Druck- und Schubversuch am Reinharz.

	Modul Norm [MPa]	Interp. 3 [MPa]	Interp. 6 [MPa]	assr 3 [MPa]	assr 6 [MPa]
Zug RIM 135	3260	3690	3231	3,2930e-16	5,2021e-02
Druck RIM 135	3100	3471	3102	2,7376e-17	5,4666e-03
Schub RIM 135	1100	1248	1163	9,9733e-18	5,3344e-04
Zug BP 535	3310	3520	3357	2,9086e-16	3,1674e-02
Druck BP 535	3120	3751	3127	1,3848e-16	1,1120e-03
Schub BP 535	1180	1165	1140	6,9965e-18	7,1200e-03

Tab. A.2.: Vergleich der unterschiedlichen Auswertemethoden. RIMR135 mit RIMH137 nach 8 Stunden bei 80 °C

Trotz außerordentlich geringer assr-Werte für die Interpolationen dritter Ordnung fallen die Moduln dieser Ordnung teilweise deutlich höher aus als die nach Norm ermittelten. Das liegt einerseits daran, dass die Steigung der gemessenen Kurve und der Interpolationspolynome im Ursprung größer ist als im weiteren Verlauf (z. B. für $\varepsilon = 0,05\%$), andererseits die Sekantenkonstruktion nach Norm ohnehin nur die durchschnittliche Steigung zwischen zwei Punkten darstellt.

Die interpolierten Kurven zweiter und dritter Ordnung sind an den Durchschnittswert der dargestellten Proben angepasst. Nicht gezeigte Proben sind aus der Auswertung ausgeschlossen worden, wenn beispielsweise ein frühes Versagen des Längs- oder Quer-DMS oder ein nicht plausibles Signal durch einen fehlerhaft aufgebrachten DMS aufgetreten ist. Manche Quer-DMS haben erst bei hohen Dehnungswerten versagt, die Mehrzahl jedoch schon für Werte $\varepsilon \leq 4\%$. Daher sind die Kurven bis etwa 3 % Dehnung geplottet worden.

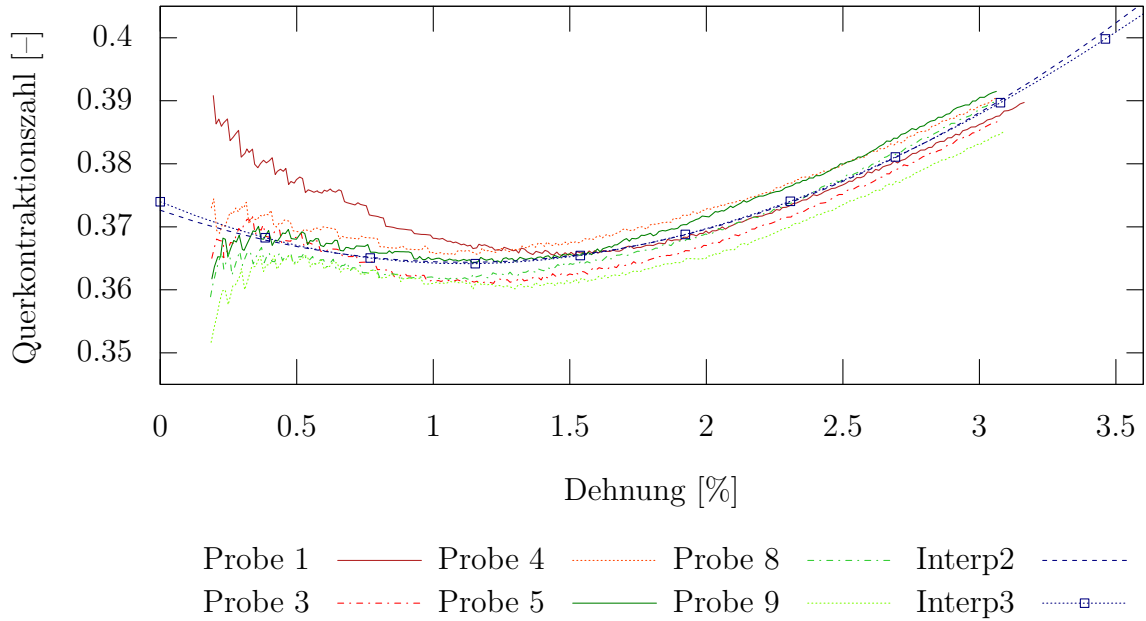


Abb. A.8.: Querkontraktionszahl über der Dehnung sowie ihre Interpolation mit einem Polynom zweiter und dritter Ordnung

Aufgrund des geringen absoluten Unterschiedes zwischen der Interpolation zweiter und dritter Ordnung und des geringeren Aufwandes wegen ist es ausreichend, die Interpolation zweiter Ordnung für die Modellierung der Querkontraktion einzusetzen.

Dieses Vorgehen gilt für alle Zugversuche, bei denen eine Querkontraktionszahl ermittelt wurde. Sie soll für den relevanten Bereich von ε über alle gültigen Proben des Versuchs gemittelt und dann mit einem Polynom zweiter Ordnung interpoliert werden.

A.7. Dehnungsmessung mit DMS

Die Messung von Dehnungen mit Dehnmessstreifen (DMS) ist eine relativ alte Methode, deren Entstehung auf das Jahr 1938 zurück geht [Hof12]. Dehnmessstreifen kommen in nahezu beliebigen Konstellationen vor, bedienen sich aber in der Regel alle dem gleichen Messprinzip. Es beruht auf der relativen Widerstandsmessung eines elektrischen Leiters mit Kreisquerschnitt mit dem Anfangsdurchmesser D :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{\Delta \varrho}{\varrho} + \frac{\Delta l}{l} - \frac{2\Delta D}{D} \quad (\text{A.29})$$

Die Änderung des relativen Widerstands hängt von der Längs- und der Querdehnung ab:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (\text{A.30})$$

$$\varepsilon_q = \frac{\Delta D}{D_0} = -\nu \varepsilon \quad (\text{A.31})$$

Zur eleganteren Umformung bietet sich die Einführung eines Faktors, des sog. k -Faktors, an:

$$k = \frac{\Delta \varrho}{\varrho \varepsilon} + 1 + 2\nu \quad (\text{A.32})$$

Damit wird Gl. (A.29)

$$\frac{\Delta R}{R_0} = k \frac{\Delta l}{l_0} = k \varepsilon \quad (\text{A.33})$$

Die relative Widerstandsänderung lässt sich einfach messen, indem eine Spannung von üblicherweise 5 V angelegt wird. Die Messfrequenz legt schließlich fest, wie oft ΔR abgefragt wird. Für die Dehnungsmessungen in dieser Arbeit kam eine Messfrequenz von 25 Hz zum Einsatz.

Die Dehnung ε wird physikalisch korrekt dimensionslos angegeben, sie ist auf die Anfangslänge l_0 bezogen. Für eine Umrechnung in die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Ingenieursdehnung ist lediglich die Multiplikation mit dem Faktor 100 erforderlich.

Eine weitere Möglichkeit die Dehnung auszuwerten bietet die logarithmische Dehnung (auch: wahre Dehnung, Hencky-Dehnung ε_H), die sich immer auf die aktuelle Länge des Probekörpers bezieht:

$$\varepsilon_H = \ln \frac{l}{l_0} = \ln(1 + \varepsilon) \quad (\text{A.34})$$

A.7.1. Vollbrückenschaltung

DMS zeigen eine gewisse Abhängigkeit von der Temperatur. Das bedeutet, wenn sich nach der Kalibrierung die Temperatur des Messobjektes z. B. durch Exothermie ändert, stimmt der gemessene Dehnungswert nicht mit dem tatsächlichen überein. Man kann diesen Effekt rechnerisch ausgleichen, weil i. d. R. für jeden DMS ein Korrekturpolynom mitgeliefert wird. Durchgesetzt hat sich jedoch die Vollbrückenschaltung, die durch die geschickte Verschaltung von vier DMS den Temperaturgang noch während der Messung ausgleicht. Dies geschieht genau genommen nur, wenn vier DMS jeweils 90° zueinander ausgerichtet sind und so verschaltet werden, dass das Signal von DMS 1 und 3 mit dem Signal der DMS 2 und 4 vorzeichenrichtig addiert werden. Durch Verschaltung nach Abb. A.9 und Berechnung wie in Gl. (A.35) nach [Hof12] wird genau dieser Effekt erreicht.

$$\frac{U_a}{U_b} = \frac{k}{4} (\varepsilon_1 - \varepsilon_2 + \varepsilon_3 - \varepsilon_4) \quad (\text{A.35})$$

Gl. (A.35) setzt vier gleiche k -Faktoren voraus. Eine weitere Forderung besteht darin, dass wenigstens die in Reihe geschalteten DMS den gleichen Widerstand haben. Sie stellt die Gleichung nach Umformprozessen und nach Berücksichtigung von Kleinheiten dar, die detaillierte Herleitung lässt sich in [Hof12] nachlesen.

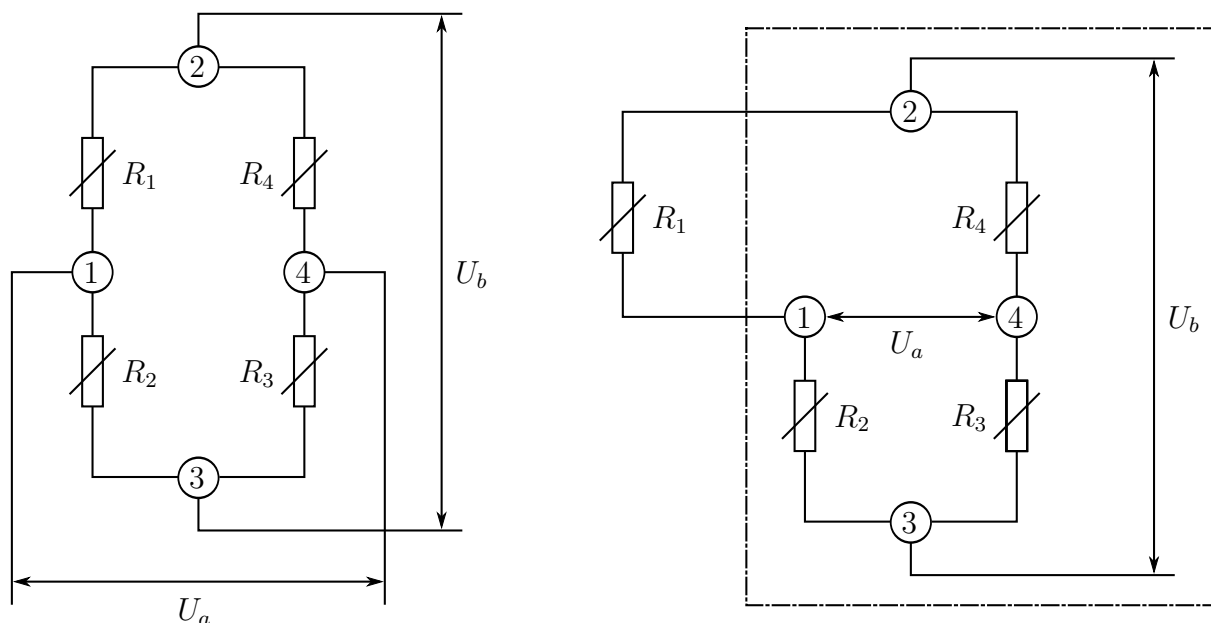


Abb. A.9.: Wheatstone'sche Vollbrückenschaltung (links) und Viertelbrückenschaltung zur Temperaturkompensation (rechts). Die Viertelbrückenschaltung wird für die Messungen in dieser Arbeit so eingesetzt. U_a Speisespannung, U_b Messsignal. R_1 Außenschaltung, $R_2 \dots R_4$ Ergänzungsschaltung

A.7.2. Beeinflussung der Ergebnisse

Obwohl die Methode als sehr ausgereift gelten kann, unterliegen die Ergebnisse auch Schwankungen. Ursachen dafür können sein [Hof12]

- Feuchte- und Druckänderungen. Ist für die hier generierten Ergebnisse nicht weiter relevant, weil alle Proben im Normklima gelagert und geprüft wurden.
- Kriechen der Probe. Kriechen tritt i. d. R. unter Last als Funktion der Zeit auf. Die Proben werden jedoch mit DMS versehen und direkt im Anschluss zerstörend geprüft, so dass Kriechen im herkömmlichen Sinn kein Problem darstellt. Das Kriechen während der Gelierung ist nicht vernachlässigbar und an den entsprechenden Stellen beschrieben.
- Strahlung, magnetische Felder. Beide Faktoren sind für die Messung von DMS unter den Bedingungen im Labor vernachlässigbar.
- Winkelfehler. Durch die manuelle Aufbringung der DMS auf die Probe unterliegt das Messergebnis einem Fehler, wenn der DMS nicht in der beabsichtigten Richtung aufgeklebt wird. Dieser Fehler lässt sich schlecht beschreiben, da die Messung der Winkelabweichung sich ebenso schwierig gestaltet wie die korrekte Aufbringung.

Gleichwohl dürfte die technische Bedeutung dieses Fehlers klein sein, da erstens wegen der Kleinheit der Winkel das Fehlerbehaftete Signal in etwa so groß wie das tatsächliche Signal ist und zweitens die Ergebnisse konservativ verfälscht werden (Dehnung wird kleiner, Modul höher). Proben, die offensichtlich mit einem nicht korrekt positionierten DMS versehen sind, werden i. d. R. nicht geprüft.

- Lokale Änderungen des Widerstands. Die für diese Arbeit eingesetzten DMS sind in mehreren Schleifen ausgeführt. Die Widerstandsänderung ist daher die Summe der Widerstandsänderungen aller Schleifen. Wenn sich durch Herstellungsfehler des DMS oder der Probe eine Schleife besonders stark dehnt, findet diese überproportionale Widerstandsänderung Eingang in das Ergebnis.

DMS haben i. d. R. die Eigenschaft, bereits vor ihrem physikalischen Versagen Messwerte zu liefern, die nicht mehr plausibel sind. Dies muss in der Auswertung berücksichtigt werden.

Temperaturkorrektur

Die für die Korrektur des Temperaturgangs der DMS benötigten T_i werden in direkter Nachbarschaft zum DMS gemessen, L entspricht der Länge der Anschlussbändchen der DMS in mm. Die Temperatursensoren sind vom Typ K und unterliegen einem gewissen Fehler, der konservativ mit $\pm 2,5$ °C abgeschätzt wird, wie in Abschnitt 3.1.8 dargelegt. Das bedeutet, für die maximale Temperatur von 120 °C, für die das Korrekturpolynom definiert ist, erreicht ε_ϑ gem. Gl. (A.37) einen Wert von $\varepsilon_\vartheta = 0,0057966 \text{ \%} \pm 37,5 \cdot 10^{-6} \text{ \%}$, die weiteren Abweichung lassen sich Tab. A.3 entnehmen. Diese Fehler sind vernachlässigbar, weil sie erstens klein gegenüber der Messgröße sind und zweitens nur für die höchsten Temperaturen auftreten. Die relevanten Dilatationswerte werden jedoch bei Raumtemperatur abgelesen.

$$\varepsilon_\vartheta(T) = (-21.33 + 1.98 \cdot T_i - 5.14e - 2 \cdot T_i^2 + 2.33e - 4 \cdot T_i^3 + (T_i - 20) \cdot 0.3 + 0.0333 \cdot L \cdot (T_i - 20))/10000 \quad (\text{A.36})$$

$$\varepsilon_\vartheta(T = 120 \text{ °C}) = (-21.33 + 1.98 \cdot 120 - 5.14e - 2 \cdot 120^2 + 2.33e - 4 \cdot 120^3 + (120 - 20) \cdot 0.3 + 0.0333 \cdot 10 \cdot (120 - 20))/10000 = -5,7966 \cdot 10^{-3} \text{ \%} \quad (\text{A.37})$$

Temperatur [°C]	ε_ϑ [%]
117,5	-5,9613e-3
120	-5,7966e-3
122,5	-5,6903e-3
23	1,7533e-4

Tab. A.3.: Temperaturkompensation ε_ϑ für unterschiedliche Temperaturen

A.8. ZTU-Diagramm Epoxi

In [EG83] haben die Autoren in aufwändigen Messreihen ermittelt, bei welcher Zeit das Material (Epon 828, Diaminodiphenylsulfon/DDS) für mehrere Temperaturen geliert und vitrifiziert. Abb. A.10 ist aus [EG83] entnommen und zeigt das Verlassen der flüssigen Phase und eintritt in die gelartige Phase. Auch das Verlassen der gelartigen Phase ist durch eintretende Vitrifizierung gekennzeichnet.

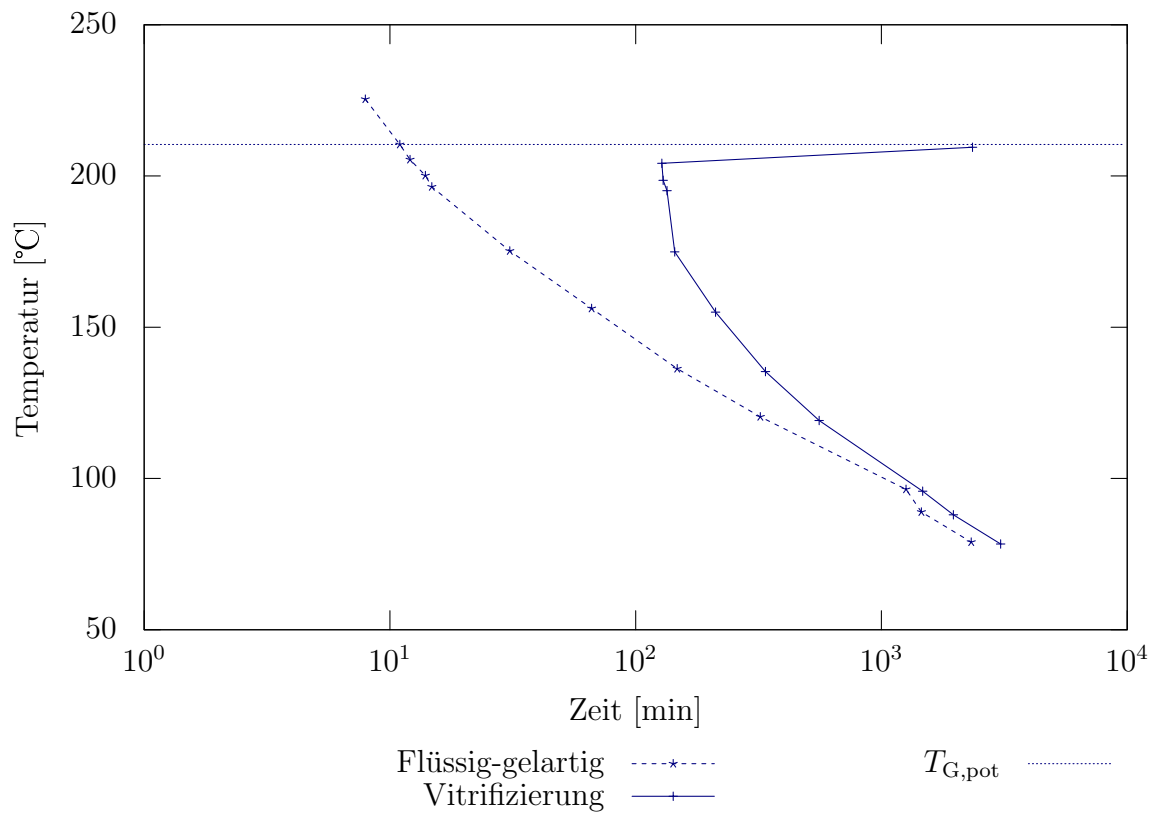


Abb. A.10.: ZTU-Diagramm Epon 828 aus [EG83]

Abbildungsverzeichnis

1.1. Rotorblattmasse über WEA-Durchmesser	2
1.2. Größenvergleich: A380-800 und 7MW Offshore-WEA	3
1.3. Riss in Hinterkantenverklebung	4
1.4. Vorgehensweise in dieser Arbeit	8
1.5. Beeinflussung der Verklebungseigenschaften	9
2.1. Rotorblattkomponenten	12
2.2. Detail Verklebung	13
2.3. Betriebslasten am Rotorblatt	14
2.4. Rheometrie	16
2.5. Drehmoment über Zeit	17
2.6. Vitrifizierung bei geringem Umsatz	19
2.7. DGEBA nach [Pet06]	22
2.8. Zwei gebräuchliche Harzmoleküle: DGEBA und DGEBF	23
2.9. Zwei gebräuchliche Härtermoleküle: IPDA und D230	24
2.10. Vereinfachte Darstellung	26
2.11. Qualitativer Verlauf von Vernetzung, T_G und Viskosität über Zeit	27
2.12. Spannungsaufbau über dem Umsatz	31
2.13. Schematische Ultraschallmessung	32
2.14. Schwindung und Umsatz über Zeit	33
2.15. Schwindung über Umsatz	34
2.16. Wärmeausdehnungskoeffizient	36
3.1. Gesamtkonzept Versuchsplanung	44
3.2. Verhalten der einzelnen Parameter	45
3.3. Details zum dritten Teilbereich	47
3.4. Herkömmliche Darstellung: Schwindung vs. Temperatur	48
3.5. Details zum Schwindungsverhalten	49
3.6. Dilatation über Temperatur	50
3.7. Kombination: Wärmedehnung und Schwindung	52
3.8. Dilatation über Umsatz	53
3.9. Kommerzielle und eigene Rosette	56
3.10. Schliffbild: Gestauchter DMS nach Versuchsende	57
3.11. Versuchsaufbau zur Schwindungsmessung, rechteckige Kavität	59
3.12. Dilatations-Zeit-Verlauf der kommerziellen DMS-Rosette in runder Kavität mit kommerzieller DMS-Rosette, Probe 1621	60

3.13. Dilatations-Zeit-Verlauf der eigens aufgebauten DMS-Rosette in runder Kavität, Probe 1638	61
3.14. DMS-Rosette und zugehöriges KOS	64
3.15. Unterschiedliche DMS-Typen	68
3.16. Vergleich unterschiedlicher DMS-Typen, Probe 1647	69
3.17. Temperatur-Zeit-Verlauf, Probe 1625	71
3.18. Dilatations-Zeit-Verlauf	72
3.19. Temperaturkompensation der DMS-Signale	73
3.20. Gelierung über der Zeit	74
3.21. Gelierung und Dilatation über der Zeit	76
3.22. Dilatations-Temperatur-Verlauf	77
3.23. Dilatationen in der Rechteckkavität	78
3.24. Drehung des Hauptachsensystems	79
3.25. Drehung des Hauptachsensystems. Probe 1643	80
3.26. Wiederholbarkeit der Messwerte	82
3.27. Schema: Überprüfung Temperaturverteilung	83
3.28. Versuch: Überprüfung Temperaturverteilung	84
3.29. Querkontraktionszahl und Steifigkeit im Gelbereich	86
3.30. Rechnerische Abschätzung der Schwindung	87
3.31. Umsatz über Zeit	88
3.32. Moment über Umsatz	89
3.33. Eindimensionale Schwindung über dem Umsatz	90
3.34. Einfallendes Material einer rechteckigen Probe	93
4.1. Zur Einordnung des vierten Kapitels	95
4.2. Qualitative Darstellung der wichtigsten Randbedingungen	97
4.3. Dilatation und Temperatur	98
4.4. Dilatation über Temperatur	99
4.5. Rheologie-Experiment zu Abb. 4.3	100
4.6. Dilatation über Temperatur	101
4.7. Drehung des Hauptachsensystems	102
4.8. DMS-Rosette und zugehöriges KOS	103
4.9. Vergleich: Dilatationen bei unterschiedlichen Maximaltemperaturen vs. t .	106
4.10. Vergleich: Dilatationen bei unterschiedlichen Maximaltemperaturen vs. T .	107
4.11. Alternative Messpositionen P_1 bis P_3	109
4.12. Dilatationen an verschiedenen Positionen, Probe 1853	110
4.13. Drehung des Hauptkoordinatensystems des vitrifizierten Materials	111
4.14. Drehung des Hauptkoordinatensystems des vitrifizierten Materials am Versuchsende	111
4.15. Dilatations-Verlauf, Probe 1637	113
4.16. Dilatations-Temperatur-Verlauf. Probe 1637	114
4.17. REM-Aufnahmen der Bruchflächen	117
4.18. Beiträge unterschiedlicher Schwindungen	123
4.19. Unterschiedlich getemperte Proben im Zugversuch	125
4.20. Sensorpositionen für Exothermietest	126
4.21. Temperaturentwicklung in der Verklebung	127

4.22. Änderung der Festigkeit durch Temperung	128
5.1. Zur Einordnung des fünften Kapitels	132
5.2. DMS im Laminat, Dilatation über Zeit	138
5.3. DMS im Laminat, Dilatation über Temperatur	139
5.4. DMS im Laminat, Dilatation über Temperatur	140
5.5. Schema der Verklebung	141
5.6. Temperatur über Zeit der Verklebung	142
5.7. Verklebevorgang mit DMS	142
5.8. DMS in der Verklebung	143
5.9. Schliffbild: DMS in Verklebung	144
A.1. Schematische Darstellung von Referenz- und Probenriegel	149
A.2. Schematische Darstellung typischer DSC-Daten	150
A.3. Temperaturgang der DMS. Lineare Extrapolation oberhalb von 100 °C . .	154
A.4. Probe 1625, Gesamtübersicht	155
A.5. Zugstab	156
A.6. Schubprobe	157
A.7. Torsionsprobe	158
A.8. Querkontraktionszahl über der Dehnung	161
A.9. Wheatstone'sche Brückenschaltung	163
A.10. ZTU-Diagramm Epon 828 aus [EG83]	165

Tabellenverzeichnis

2.1. Wärmeausdehnungskoeffizient des RIM 135	36
3.1. Wiederholbarkeit	81
3.2. Umsätze der Gel- und Vitrifizierungspunkte	91
4.1. T_G und α aus DMS-basierter Schwindungsmessung	100
4.2. Vergleichsspannung nach Beltrami	104
4.3. Vergleich T_G aus DSC- und DMS-Messung	115
4.4. Füllstoffkonzentrationen und Schwindung	116
4.5. Ergebnisse des Schubversuchs	124
4.6. Temperung, Vernetzung und mechanische Eigenschaften	124
4.7. Übersicht zu Abb. 4.22	129
5.1. Richtungsabhängige Wärmeausdehnungskoeffizienten im UD-Laminat . . .	139
5.2. Vergleichsspannung nach Beltrami	144
5.3. Eingangsparameter für Chemo-thermoelastische Modellierung	145
A.1. Umsatz bei Versuchsende für alle gezeigten Versuche	151
A.2. Vergleich unterschiedlicher E-Modul Auswertemethoden	160
A.3. Temperaturkompensation	164

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Lateinische Buchstaben

E	Verzerrungstensor	%
I	Einheitsmatrix	[--]
Q	Transformationsmatrix	
T	Spannungstensor	%
\vec{e}	Einheitsvektor	
<i>A</i>	Fläche	m ²
<i>A</i>	Interpolationskonstante	
<i>a</i>	Interpolationskonstante	
<i>B</i>	Interpolationskonstante	
<i>c</i>	Beiwert	[--]
<i>c</i>	Interpolationskonstanten	
<i>d</i>	Durchmesser	m
<i>E</i>	E-Modul	MPa
<i>F</i>	Kraft	N
<i>f</i>	Funktionalität	[--]
<i>f</i>	Korrekturfaktor (DMS)	
<i>G</i>	Schubmodul	MPa
<i>G'</i>	Speichermodul	MPa
<i>G''</i>	Verlustmodul	MPa
<i>H</i>	Enthalpie	
<i>K</i>	Kompressionsmodul	MPa
<i>k</i>	Proportionalitätsfaktor (DMS)	
<i>L, l</i>	Länge	m
<i>M</i>	Drehmoment	Nm
<i>n</i>	Anzahl gleicher Moleküle	
<i>n</i>	Index	
<i>P</i>	Leistung	W
<i>p</i>	Interpolationskonstanten	
<i>q</i>	Massebezogener Wärmestrom	
<i>q</i>	Querempfindlichkeit von DMS	%
<i>r</i>	Radius	m
<i>S</i>	Seebeck-Koeffizient	
<i>S</i>	volumetrische Schwindung	%
<i>s</i>	eindimensionale Schwindung	%

T	Temperatur	°C, K
t	Dicke	mm
t	Zeit	s
U	Spannung	V
V	Volumen	m ³
v	Geschwindigkeit	m/s
w	Wegstrecke	m
W_p	polares Widerstandsmoment	
x	Koordinatenrichtungen	m
y	Koordinatenrichtungen	m
y	kont. Funktion, interpoliert	
z	Koordinatenrichtungen	m
h	Höhe	m

Griechische Buchstaben

α	Umsatz	[—]
α_T	Wärmeausdehnungskoeffizient	ppm/K
β	Rheologischer Umsatz	[—]
Δ	Änderung	
η	Viskosität	mPa · s
γ	Amplitude	%
ν	Querkontraktionszahl	[—]
Ω	elektrischer Widerstand	V/A
ω	Frequenz	1/s
ψ	Winkel zwischen zwei Orthogonalsystemen	°
σ	Spannung	N/mm ²
τ	Schubspannung	MPa
Θ	Absolute Temperatur	K
ε	Dehnung, Verzerrung	%
φ	Haupttrichtungswinkel	°
ϱ	Dichte	g/cm ³

Indizes

0, 45, 90	Winkel bezogen auf Faserrichtung	°
\perp	faserparallel	
∞	potentiell	
G	Glasübergangs-	
\parallel	senkrecht zur Faser	
ϑ	Temperaturgangs- (bei DMS)	
a, b, c	Bezeichnung der DMS	
c	Korrektur-	
c	kopplungsmediums-	
i, j	Index	
p	Wärmekapazitäts-	

V	Vergleichs-
0	anfangs-
1	end-
1	erste Hauptrichtung
12	Schub-
2	zweite Hauptrichtung
B	Bruch-
b	berechnet
c	Temper-
D	Deviatorischer Anteil
E	End-
f	Faser-
Gel	gelierungs-
H	Aufheiz-
H	Hardener, Härter
H	Hencky-
H	Hydrostatischer Anteil
i	Interphasen-
id	ideal
int	interpolierter Kennwert
K	Abkühl-
m	Matrix-
m	Mess-
m	mess-
max	maximal
mess	gemessen
Mod	modifiziert
nG	nach Gelierung
Norm	Kennwert nach Normauswertung
P	Probe
p	Leistungs-
polym	polymer
pot	potentiell
R	Resin, Harz
Ref	Referenz-
Rheo	Rheologisch
therm	thermisch
Verd	enthält Reaktivverdünner
Vit	vitrifizierungs-

Abkürzungsverzeichnis

assr	average ssr
BIAX	Bi-achsal
BPA	Bisphenol A
BPF	Bisphenol F
chem.	chemischer Anteil
cte, CTE	coefficient of thermal expansion
DETDA	Diethyltoluolendiamin
DGEBA	Diglycidylether von BPA
DGEBF	Diglycidylether von BPF
Dil	Dilatation
DMS	Dehnmessstreifen
DSC	Differential Scanning Calorimetry
ECH	Epichlorhydrin
FE	Finite Elemente
FKV	Faserkunststoffverbund
1-dim	eindimensionaler Anteil od. Anteil entlang einer Raumrichtung
MW	Megawatt
pbw	parts by weight, Füllstoffanteil
rF	relative Feuchte
RT	Raumtemperatur
ssr	squared sum of residuals, Summe der Fehlerquadrate
SWCNT	Single Wall Carbon Nanotubes
therm.	thermischer Anteil
tr	Spur einer Matrix
TTT	Time-Temperature transition
UD	Unidirektional
VARIM	Vacuum Assisted Resin Infusion Moulding
vol.	volumetrischer Anteil
wssr	weighted ssr
ZTU	Zeit-Temperatur-Umwandlung

Literatur

- [AA94] Johannes Altenbach und Holm Altenbach. *Einführung in die Kontinuumsmechanik*. Stuttgart: Teubner, 1994.
- [Abd+08] Mohamad Abdalla, Derrick Dean, Pamela Robinson und Elija Nyairo. „Cure behavior of epoxy/MWCNT nanocomposites: The effect of nanotube surface modification“. In: *Polymer* 49 (März 2008), S. 3310–3317.
- [Abl18] Dilmurat Abliz. „Functionalization of Fiber Composites with Nanoparticle-Modified Resin Systems“. Diss. TU-Clausthal: Institut für Polymerwerkstoffe und Kunststofftechnik, 2018.
- [Ada14] Katharina Maria Adamow. „Einfluss von Wasser auf Kohlenstofffaser/Epoxid-Polymermatrix-Wechselwirkung“. Diss. Universität Bremen: Fachbereich 2 Biologie, Jan. 2014.
- [Ant+06] V. Antonucci, A. Cusano, M. Giordano, J. Nasser und L. Nicolais. „Cure-induced residual strain build-up in a thermoset resin“. In: *Composites Part A* 37 (2006), S. 592–601.
- [Arl11] Christiane Arlt. „Wirkungsweisen nanoskaliger Böhmiten in einem Polymer und seinem Kohlenstofffaserverbund unter Druckbelastung“. Diss. Otto-von-Guericke Universität Magdeburg, 2011.
- [AST08] ASTM. *ASTM 4473:2008: Standard Test Method for Plastics: Dynamic Mechanical properties: Cure Behavior*. Norm. 2008.
- [AST12] ASTM. *ASTM D 7078D/ 7078M:2012: Standard Test Method for Shear Properties of Composite Materials by V-Notched Rail Shear Method*. Norm. 2012.
- [BC40] H. E. Babbitt und D. H. Caldwell. „On flow of solid-liquid mixtures“. In: *Proceedings of the second hydraulic conference*. Urbana, Illinois, 1940.
- [Bir15] Dr. J. Birkemeyer. *NR 65.5 — A New Large Onshore Rotorblade*. Düsseldorf, Dez. 2015.
- [BKH16] Alexander Bernath, Luise Kärger und Frank Henning. „Accurate Cure Modeling for Isothermal Processing of Fast Curing Epoxy Resins“. In: *Polymers* 8.11 (2016), 390 ff.
- [Blu02] Tobias Blumenstock. „Analyse der Eigenspannungen während der Aushärtung von Epoxidharzmassen“. Diss. Universität Stuttgart: Institut für Kunststoffprüfung und Kunststoffkunde, Nov. 2002.

- [Bos15] Dr. Jan Bossaerts. „Curing of Epoxy Resin Formulations“. Confidential company training material. Louvain-La-Neuve. 2015.
- [Bro15] Prof. Dr. Povl Brondsted. „Effect of Resin Curing Kinetics and Resin Mechanical properties on Composite Performance “. Düsseldorf, Dez. 2015.
- [Bro16] Prof. Dr. Povl Brondsted. „Fatigue Damage and the Effect of Resin Curing – Kinetics on Composite Performance – UD Laminates“. Essen, Juni 2016.
- [Bru07] Jürgen Brueck. *20 Jahre Windenergiepark Westküste*. Sep. 2007.
- [Che+97] Yuri Chekanov, David Arrington, Greg Brust und John A. Pojman. „Frontal Curing of Epoxy Resins: Comparison of Mechanical and Thermal Properties to Batch-Cured Materials “. In: *Applied Polymer Science* 66.6 (Nov. 1997), S. 1209–1216.
- [CMFGF10] Pedro Canamero-Martinez, Marta Fernandez-Garcia und Jose Luis de la Fuente. „Rheological cure characterization of a polyfunctional epoxy acrylic resin“. In: *Reactive & Functional Polymers* 70 (Juli 2010), S. 761–766.
- [Dea+00] K. Dean, W. D. Cook, M. D. Zipper und P. Burchill. „Curing behaviour of IPNs formed from model VERs and epoxy systems: Part I. Amine cured epoxy“. In: *Polymer* 42.4 (2000), S. 1345–1359.
- [DG16] DNV-GL. *Adhesive Systems*. Class Programme – Type Approval. DNV-GL. März 2016.
- [DiB83] A. T. DiBenedetto. „Prediction of the Glass Transition Temperature of Polymers: A Model Based on the Principle of Corresponding States“. In: *Journal of Polymer Science* 28.5 (1983), S. 1949–1969.
- [Due+15] E. Duemichen u. a. „Analyzing the network formation and curing kinetics of epoxy resins by in situ near-infrared measurements with variable heating rates“. In: *Thermochimica Acta* 616 (2015), S. 49–60.
- [Eat] John W. Eaton. *Octave documentation*. 3.8.1.
- [EG83] John B. Enns und John K. Gillham. „Effect of the extent of cure on the modulus, glass transition, water absorption and density of amine-cured epoxy“. In: *Journal of Applied Polymer Science* (Apr. 1983), 39 ff.
- [Ehr99] Gottfried W. Ehrenstein. *Polymer-Werkstoffe. Struktur – Eigenschaften – Anwendung*. Carl Hanser Verlag München Wien, 1999.
- [Ell+93] Bryan Ellis u. a., Hrsg. *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1993.
- [EN14] DIN EN. *DIN EN 60584-1:2014-07: Thermoelemente Teil 1: Thermospannungen und Grenzabweichungen*. Norm. Juli 2014.
- [ERT03] G.W. Ehrenstein, G. Riedel und P. Trawiel. *Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen*. Hanser, 2003. ISBN: 9783446223400.
- [Exn+16] Wibke Exner u. a. „Determination of volumetric shrinkage of thermally cured thermosets using video-imaging“. In: *Polymer Testing* 49 (2016), S. 100–106.

-
- [Fie09] Bodo Fiedler. *Hochleistungsfaserverbundwerkstoffe mit Duroplastmatrix*. Hamburg-Harburg, 2009.
- [FKR16] M. Papadrakis, V. Papadopoulos, G. Stefanou und V. Plevris, Hrsg. *Simulating Atomic Force Microscopy for the Determination of the Elastic Properties of Nano Particle Reinforced Epoxy Resin*. Bd. 1. VII European Congress on Computational Methods in Applied Sciences and Engineering. Athens: Institute of Structural Analysis und Antiseismic Research, Juni 2016, S. 1971–1983.
- [Flo53] Paul J. Flory. *Principles of Polymer Chemistry*. Ithaca: Cornell University Press, 1953.
- [FS15] Nicholas Fasanella und Veera Sundararaghavan. „Atomistic modeling of thermomechanical properties of SWNT/Epoxy nanocomposites“. In: *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 23.6 (2015). URL: <http://stacks.iop.org/0965-0393/23/i=6/a=065003>.
- [Gri06] Josef Grindling. „Simulation zur Verarbeitung von reaktiven Non-Post-Cure Epoxidharz-Systemen im Druckgelieren und konventionellen Vergießen“. Diss. Universität Paderborn, 2006.
- [GT11] R. Gasch und J. Twele. *Windkraftanlagen - Grundlagen, Entwurf, Planung und Betrieb*. Vieweg + Teubner Verlag, 2011.
- [Har+13] Ricky Hardis, Julie L. P. Jessop, Frank E. Peters und Michael R. Kessler. „Cure kinetics characterization and monitoring of an epoxy resin using DSC, Raman spectroscopy and DEA“. In: *Composites Part A* 49 (Juni 2013), S. 100–108.
- [Har12] Stefan Hartmann. *Introduction to Theory of Materials*. Skript an der TU-Clausthal, Institut für Technische Mechanik, März 2012.
- [Har15] Stefan Hartmann. *Technische Mechanik*. Weinheim: Wiley-VCH, Feb. 2015.
- [Har16] Stefan Hartmann. *Prüfungstrainer Technische Mechanik*. 1. Aufl. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016.
- [HHL06] Mohsan Haider, Pascal Hubert und Larry Lessard. „Cure shrinkage characterization and modeling of a polyester resin containing low profile additives“. In: *Composites Part A* 38.3 (Juni 2006), S. 994–1009.
- [HKH06] Alexander Horoschenkoff, Sebastian Klein und Karl-Heinz Haase. *Structural integration of strain gages*. Techn. Ber. Darmstadt: HBM, 2006.
- [Hof12] Jürgen Hoffmann. „Charakterisierung faserverstärkter Elastomere für formvariable Strukturflächen“. Diss. TU München: Lehrstuhl für Leichtbau, Jan. 2012.
- [Hof87] Karl Hoffmann. *Eine Einführung in die Technik des Messens mit Dehnungsmessstreifen*. Darmstadt: Hottinger Baldwin Messtechnik GmbH, 1987.
- [Hol01] Marco Holst. „Reaktionsschwindung von Epoxidharzen“. Diss. TU Darmstadt: Fachbereich Chemie, Sep. 2001.
-

- [HON09] S. V. Hoa, P. Ouelette und T. D. Ngo. „Determination of Shrinkage and Modulus Development of Thermoset Resins“. In: *Journal of Composite Materials* 43.7 (2009), S. 783–803.
- [Hos10] Mokarram Hossain. „Modellierung und Simulation der Aushärtung von Polymeren“. Diss. Universität Erlangen-Nürnberg, Feb. 2010.
- [HPS09] M. Hossain, G. Possart und P. Steinmann. „A finite strain framework for the simulation of polymer curing. Part I: elasticity “. In: *Journal of Computational Mechanics* 44.5 (Okt. 2009), S. 621–630.
- [HPS10] M. Hossain, G. Possart und P. Steinmann. „A finite strain framework for the simulation of polymer curing. Part II. Viscoelasticity and shrinkage “. In: *Journal of Computational Mechanics* 46.3 (Jan. 2010), S. 363–375.
- [Hüt15] Jonas Hüther. „The Effects of Resin Curing Kinetics and Shrinkage on the Mechanical Properties of Glass Fibre Reinforced Plastics used for Wind Turbine Blades“. Magisterarb. Karlsruhe: Institut für Technologie, Aug. 2015, S. 80/129.
- [ISO13] ISO. *ISO 11357-2:2013-05: Kunststoffe – Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) – Teil 2: Bestimmung der Glasübergangstemperatur und Stufenhöhe*. Norm. Mai 2013.
- [Iva+03] M. Ivankovic, L. Incarnato, J. M. Kenny und L. Nicolais. „Curing Kinetics and Chemorheology of Epoxy/Anhydride System “. In: *Journal of Applied Polymer Science* 90.11 (Dez. 2003), S. 3012–3019.
- [Iwa+11] Shiho Iwanaga, Eric S. Toberer, Aaron LaLonde und G. Jeffrey Snyder. „A high temperature apparatus for measurement of the Seebeck coefficient“. In: *Review of Scientific Instruments* 82 (Juni 2011).
- [JAM16] F. Jeyranpour, Gh. Alahyarizadeh und H. Minuchehr. „The Thermo-Mechanical Properties estimation of Fullerene-Reinforced Resin Epoxy Composites by Molecular Dynamics Simulation - A Comparative Study“. In: *Polymer* 88 (Apr. 2016), S. 9–18.
- [JPF04] Karl F. Schoch Jr., Philip A. Panackal und Paul P. Frank. „Real-time measurement of resin shrinkage during cure“. In: *Thermochimica Acta* 417.1 (Juli 2004), S. 115–118.
- [KAM73] M. R. KAMAL. „Integrated thermorheological analysis of the cure of thermosets“. In: *SPE Tech. Pap.* 19 (1973), S. 187–191. URL: <https://ci.nii.ac.jp/naid/10017184398/en>.
- [Kel+16] A. Keller, K. Masania, A. C. Taylor und C. Dransfeld. „Fast curing epoxies with silica nanoparticles: properties and rheo-kinetic modelling“. In: *Journal of Material Science* 51.1 (Jan. 2016), S. 236–251.
- [KH10] Lolei Khoun und Pascal Hubert. „Cure Shrinkage Characterization of an Epoxy Resin System by Two in Situ Measurement Methods“. In: *Journal of Polymer Composites* 31.9 (Sep. 2010), S. 1603–1610.
- [Kia00] Mehdi S. Kiasat. „Curing Shrinkage and Residual Stresses in Viscoelastic Thermosetting Resins and Composites“. Diss. TU Delft, Mai 2000.

- [Kin+13] Markus Kintscher, S. Geier, C. Heinze, M. Pohl und B. v. d. Kamp. *Schlussbericht des DLR Instituts für Faserverbundleichtbau und Adaptronik im Projekt NEWA*. Techn. Ber. Braunschweig: Institut für Faserverbundleichtbau, 2013.
- [Kis57] Homer E. Kissinger. „Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis“. In: *Anal. Chem.* 11.29 (Nov. 1957).
- [KKP16] Oleksandr G. Kravchenko, Sergii G. Kravchenko und R. Byron Pipes. „Chemical and thermal shrinkage in thermosetting prepreg “. In: *Composites Part A* 80 (Jan. 2016), S. 72–81.
- [Kle11] Stefan Kleinhansl. „Rotoraerodynamik“. In: *Rotorblätter von Windenergieanlagen*. Haus der Technik Essen. Juni 2011.
- [Klu08] Florian Klunker. „Aspekte zur Modellierung und Simulation des Vacuum Assisted Resin Infusion“. Diss. TU Clausthal: Institut für Polymerwerkstoffe und Kunststofftechnik, Mai 2008.
- [Kra+14] Oleksandr G. Kravchenko, Chunyu Li, Alejandro Strachan, S. G. Kravchenko und R. B. Pipes. „Prediction of the chemical and thermal shrinkage in a thermoset polymer“. In: *Composites Part A* 66 (Nov. 2014), S. 35–43.
- [Kra+15] Oleksandr G. Kravchenko, Sergii G. Kravchenko, Aaron Casares und R. Byron Pipes. „Digital image correlation measurement of resin chemical and thermal shrinkage after gelation“. In: *Journal of Material Science* 50.15 (Aug. 2015), S. 5244–5252.
- [Kri14] Alexander Krimmer. „Mikromechanische Modellierung von Fasergelege-Kunststoff-Verbunden auf Basis von Normprüfungen unter Berücksichtigung der in-situ-Eigenschaften der Matrix“. Diss. TU Berlin, Okt. 2014. ISBN: 978-3-7983-2654-5.
- [Lan15] Ralf Landgraf. „Modellierung und Simulation der Aushärtung polymerer Werkstoffe“. Diss. TU Chemnitz: Fakultät für Maschinenbau, Okt. 2015.
- [Lau+01] Kin-tak Lau, Libo Yuan, Li-min Zhou, Jingshen Wu und Chung-ho Woo. „Strain monitoring in FRP laminates and concrete beams using FBG sensors “. In: *Composite Structures* 51.1 (Jan. 2001), S. 9–20.
- [Lei+18a] Chris Leistner, Stefan Hartmann, Dilmurat Abliz und Gerhard Ziegmann. „Modeling and simulation of the curing process of epoxy resins using finite elements“. In: *Continuum Mech. Thermodyn* 67 (Mai 2018), S. 406–416.
- [Lei+18b] Chris Leistner, Stefan Hartmann, Jörg Wittrock und Karin Bode. „Shrinkage behavior of Araldite epoxy resin using Archimedes’ principle“. In: *Polymer Testing* (Aug. 2018), S. 1–24.
- [Li+04] Chun Li, Kevin Potter, Michael R. Wisnom und Graeme Stringer. „In-situ measurement of chemical shrinkage of MY750 epoxy resin by a novel gravimetric method“. In: *Composites Science and Technology* 64.1 (Jan. 2004), S. 55–64.

- [Lie+12a] Christoph Liebl, Michael Jöhlitz, Bülent Yagimli und Alexander Lion. „Simulation of curing-induced viscoplastic deformation: a new approach considering chemo-thermo-mechanical coupling“. In: *Arch. Appl. Mech.* 82 (Mai 2012), S. 1133–1144.
- [Lie+12b] Christoph Liebl, Michael Jöhlitz, Bülent Yagimli und Alexander Lion. „Three-dimensional chemo-thermomechanically coupled simulation of curing adhesives including viscoplasticity and chemical shrinkage“. In: *Comput. Mech.* 49 (Nov. 2012), S. 603–615.
- [Lio] Alexander Lion. *Einführung in die Lineare Viskoelastizität*. Universität der Bundeswehr München, Neubiberg.
- [LL11] Christoph Liebl und Alexander Lion. „A one-dimensional approach to the chemical and thermo-mechanical coupled modeling of curing adhesives including plasticity“. In: *PAMM* 11 (2011), S. 405–406.
- [LN82] Henry Lee und Kris Neville. *Handbook of Epoxy Resins*. New York: McGraw-Hill, 1982.
- [LR] Alexander Lion und Thomas Ranz. *Elementare Modelle der linearen Viskoelastizität im Zeitbereich*. Universität der Bundeswehr München, Neubiberg.
- [LS11] Chunyu Li und Alejandro Strachan. „Molecular dynamics predictions of thermal and mechanical properties of thermoset polymer EPON862/DETDA“. In: *Polymer* 52.13 (Juni 2011), S. 2920–2928.
- [Mez03] Thomas G. Mezger. *Das Rheologie Handbuch*. Vincentz Network, 2003.
- [Mez14] Thomas G. Mezger. *Auf der Rheologie-Straße mit Joe Flow*. Anton Paar GmbH, Jan. 2014.
- [Min15] Hoffmann Mineral. *Funktionelle Füllstoffe*. Hoffmann Mineral. Juni 2015.
- [MM+00] I. Martinez, M. D. Martin u. a. „Phase separation in Polysulfone-modified Epoxy Mixtures. Relationship between curing conditions, morphology and ultimate behaviour“. In: *Polymer* 41 (März 2000), S. 1027–1035.
- [Mul+15] Matthieu Mulle, Ali Moussawi, Gilles Lubineau, Samuel Durand, Didier Falandry und Philippe Olivier. „Response of fiber Bragg gratings bonded on a glass/epoxy laminate subjected to static loadings“. In: *Composite Structures* 130 (Okt. 2015), S. 75–84.
- [Mun99] Martin Munz. „Zur nanomechanischen Charakterisierung der Interphase verstärkter Polymere“. Diss. TU Berlin: Verfahrenstechnik, Umwelttechnik, Werkstoffwissenschaften, Nov. 1999.
- [Naw+13] Yasir Nawab, Salma Shahid, Nicolas Boyard und Frederic Jacquemin. „Chemical shrinkage characterization techniques for thermoset resins and associated composites“. In: *Journal of Material Science* 48.16 (Aug. 2013), S. 5387–5409.
- [Nij06] Rogier Nijssen. „Fatigue Life Prediction and Strength Degradation of Wind Turbine Rotor Blade Composites“. Diss. TU Delft, 2006.

-
- [NKR12] Lutz Nasdala, Andreas Kempe und Raimund Rolfes. „Are finite elements appropriate for use in molecular dynamic simulations? “. In: *Composites Science and Technology* 72.9 (Mai 2012), S. 989–1000.
- [Ole86] Eduard F. Oleinik. „Epoxy Resins and Composites IV“. In: *Advances in Polymer Science* 80 (1986). Hrsg. von K. Dusek.
- [Pat+16] Ammar Patel, Anthony Maiorana, Liang Yue, Richard A. Gross und Ica Manas Zloczower. „Curing Kinetics of Biobased Epoxies for Tailored Applications“. In: *Macromolecules* 49.15 (2016), S. 5315–5324.
- [Pet06] Edward M. Petrie. *Epoxy Adhesive Formulations*. New York: McGraw-Hill, 2006. Kap. 2. ISBN: 978-0-07-145544-2.
- [PPH05] Rolf Pelster, Reinhard Pieper und Ingo Hüttel. „Thermospannungen – Viel genutzt und fast immer falsch erklärt“. In: *PhyDid* 1.4 (Jan. 2005), S. 10–22.
- [Rei13] Janina Reimers. „Untersuchungen zum Einfluss von Feuchtigkeitsaufnahme von Epoxidharzkomponenten und deren Auswirkung auf den Verarbeitungsprozess und ausgehärtete Produkte“. Diss. TU Clausthal: Institut für Polymerwerkstoffe und Kunststofftechnik, Juni 2013.
- [Sak+91] R. L. Sakaguchi, C. T. Sasik, M. A. Bunczak und W. H. Douglas. „Strain gauge method for measuring polymerization contraction of composite restoratives“. In: *J. Dent.* 19.5 (Okt. 1991), S. 312–316.
- [Sch+15] Melanie Schumann, A. Hohn, L. Goetz und P. L. Geiss. „Shrinkage in Relation to the TTT-Features of an Epoxy Adhesive“. In: *31st International Conference of the Polymer Processing Society*. The Polymer Processing Society. Universität Kaiserslautern, 2015.
- [Sch02] Klaus Schittkowski. *Numerical data fitting in dynamical systems: a practical introduction with applications and software*. Dordrecht [u.a.]: Kluwer Academic, 2002, XII, 392 S. ISBN: 1-4020-1079-6. URL: <http://swbplus.bsz-bw.de/bsz102923930cov.htm>.
- [Sch05] Helmut Schürmann. *Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden*. Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 2005.
- [Sch11] Christoph Schulz. „Untersuchung des Einflusses von Aushärteparametern auf die Ermüdungseigenschaften von Epoxidharzmatrixsystemen“. Masterarb. Universität Stuttgart: Institut für Flugzeugbau, Juni 2011.
- [SG14] Melanie Schumann und Paul L. Geiss. „Influence of shrink-induced stress on the mechanical properties of adhesively bonded joints “. In: *Adhesion Society* (2014).
- [SG15] Melanie Schumann und Paul L. Geiß. „Kinetic studies of chemical shrinkage and residual stress formation in thermoset epoxy adhesives under confined curing conditions“. In: *AIP Conference Proceedings* 1664.1, 170006 (2015). DOI: 10.1063/1.4918524. URL: <http://scitation.aip.org/content/aip/proceeding/aipcp/10.1063/1.4918524>.
-

- [SHG15] Melanie Schumann, A. Hohn und P. L. Geiß. „Rheological Analysis of the Gelation of a Thermoset Epoxy Adhesive“. In: *38th Adhesion Society Annual Meeting*. Adhesion Society. Universität Kaiserslautern, 2015.
- [SK76] S. Sourour und M. R. Kamal. „Differential scanning calorimetry of epoxy cure: isothermal cure kinetics“. In: *Thermochimica Acta* 14.1-2 (Jan. 1976), S. 41–59.
- [Sol74] V. P. Solomko. „Reversal of the reinforcing effect of fillers and the relation between the flexibility of the macromolecular and the mechanical properties of filled polymers“. In: *Mekhanika Polymerov* 10.2 (März 1974), S. 171–175.
- [SVD97] R. L. Sakaguchi, A. Versluis und W. H. Douglas. „Analysis of strain gauge method for measurement of post-gel shrinkage in resin composites“. In: *Dent. Mater.* 13.4 (Juli 1997), S. 233–239.
- [Tam38] Bunichi Tamamushi. *Zur Kenntnis des Aufbaus thixotroper Systeme*. Techn. Ber. Itabashiku, Tokyo: Nedzu Chemisches Laboratorium, 1938.
- [TGV97] B. F. Tatting, Z. Gürdal und V. V. Vasiliev. „The Brazier Effect for Finite Length Composite Cylinders Under Bending“. In: *International Journal of Solids and Structures* 34.12 (Apr. 1997), S. 1419–1440.
- [TL16] Lik-ho Tam und Denvind Lau. „Effect of structural voids on mesoscale mechanics of epoxy-based materials“. In: *Multiscale and Multiphysics Mechanics* 5.4 (2016), S. 355–369.
- [Tra15] Volker Trappe. *Offenlegungsschrift DE 10 2014 108 690 A1*. Techn. Ber. BAM Berlin, Dez. 2015.
- [WBC98] G. Wacker, A. K. Bledzki und A. Chate. „Effect of Interphase on the transverse Young’s modulus of glass/epoxy composites“. In: *Composites Part A* 29.5-6 (1998), S. 619–626.
- [Wen05] Mirko Wenzel. „Spannungsbildung und Relaxationsverhalten bei der Aushärtung von Epoxidharzen“. Diss. TU Darmstadt: Fachbereich Physik, Feb. 2005.
- [WG93] Xiaorong Wang und John K. Gillham. „ T_G -Temperature Property Diagram for Thermosetting Systems: Anomalous Behaviour of Physical Properties vs. Extent of Cure“. In: *Journal of Applied Polymer Science* 47.3 (Jan. 1993), S. 425–446.
- [WK] Thomas Williams und Colin Kelley. *Gnuplot documentation*. 4.6.
- [WLC+15] Zhikun Wang, Qiang Lv, Shenghui Chen u. a. „Glass transition investigations on highly crosslinked epoxy resins by molecular dynamics simulations“. In: *Molecular Simulation* 41.18 (Jan. 2015), S. 1515–1527.
- [WX06] C. Wu und W. Xu. „Atomistic molecular modelling of a crosslinked epoxy resin“. In: *Polymer* 47.16 (2006), S. 6004–6009.
- [Yag13] Bülent Yagimli. „Kontinuumsmechanische Betrachtungen von Aushärtevorgängen“. Diss. Universität der Bundeswehr München, Neubiberg: Fakultät für Luft- und Raumfahrt, Feb. 2013.

-
- [YNS01] A. U. J. Yap, S. C. Ng und K. S. Siow. „Soft-Start Polymerization: Influence on Effectiveness of Cure and Post-Gel Shrinkage“. In: *Operative Dentistry* 26 (2001), S. 260–266.
- [Zac80] Hans Zacher. *Studenten forschen, bauen, fliegen. 60 Jahre Akademische Fliegergruppe Darmstadt, 1920 - 1980*. Akademische Fliegergruppe Darmstadt e. V., 1980. ISBN: 3-9800568-0-5.
- [ZFR96] Gerhard Ziegmann, Manfred Flemming und Siegfried Roth. *Faserverbundbauweisen: Halbzeuge und Bauweisen*. Berlin: Springer Verlag GmbH, 1996.
- [ZFR98] Gerhard Ziegmann, Manfred Flemming und Siegfried Roth. *Faserverbundbauweisen: Fertigungsverfahren mit duroplastischer Matrix*. Berlin: Springer Verlag GmbH, 1998.
- [ZSP02] Mauro Zarrelli, Alexandros A. Skordos und Ivana K. Partridge. „Investigation of cure induced shrinkage in unreinforced epoxy resin “. In: *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications* 31.9 (2002), S. 377–384.
- [Evo07] Evonik Industries AG. *Technisches Datenblatt Vestamin IPD Isophorondiamin*. 2007.
- [Hex14a] Hexion Stuttgart GmbH. *Technical Datasheet BP 535*. 2014.
- [Hex14b] Hexion Stuttgart GmbH. *Technical Datasheet RIM 135*. 2014.
- [Hun00] Huntsman Corp. *Technical Datasheet Jeffamine D230 Polyetheramine*. 2000.

